

**Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit
der scheinbaren molaren Dilatation
am Beispiel der Silberchlorid-Fällung**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hartmut Lang

aus Wien

D 188

1972

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Dilatation am Beispiel der Silberchlorid-Fällung

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hartmut Lang

aus Wien

D 188



1. Gutachter: Professor Dr. G. Wiese
2. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: **24. 3. 72**

Verzeichnis der häufig benutzten Formelzeichen und Abkürzungen

I. Einleitung und Problemstellung	1
1. Scheinbares und partielles Molvolumen eines binären Systems	1
2. Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens	3
3. Scheinbares Molvolumen ternärer Lösungen nach Young	4
4. Scheinbares Molvolumen bei Mischung binärer Lösungen bei unendlicher Verdünnung	6
5. Partielle Molvolumina von Ionen bei unendlicher Verdünnung	8
6. Volumenänderung bei chemischen Reaktionen	9
7. Problemstellung und kurzer Überblick	12
II. Dilatometrie	15
1. Grundlagen der dilatometrischen Titration	15
2. Meßtechnik	18
21. Aufbau und Beschreibung des Dilatometers	18
22. Experimentelle Beschreibung	21
1) Herstellung der Ausgangslösungen	21
2) Durchführung der Titrationen	21
23. Bestimmung der Apparatkonstanten	22
3. Analytische Bestimmung von AgNO_3 -Lösung mit Natriumchlorid	26

	Seite
31. Reproduzierbarkeit der Messung	26
32. Proportionalität	27
33. Selektivität	30
34. Dilatometrische Titration von Silbernitrat mit Bromid und Jodid	30
4. Apparative Voraussetzungen zur Volumenbe- stimmung	31
5. Bestimmung scheinbarer Molvolumina aus dila- tometrischen Messungen	33
51. Grundlagen	33
52. Erläuterung zum Usasi-Fortran-Programm "Lang"	35
1) Berechnung der molaren scheinbaren Dila- tation nach Bodansky u. Kauzmann	35
2) Berechnung der Dilatation eines Meßpunktes	35
3) Berechnung der molaren scheinbaren Dila- tation	37
4) Bestimmung der Koeffizienten eines Quadrat- wurzelgesetzes für Fällungsreaktionen	40
6. Diskussion der Dilatometerdaten	41
7. Verdünnungsreihen aus Dilatometerdaten	42
III. Dichtemessungen	45
1. Meßprinzip	45
2. Durchführung der Messung	46
3. Auswertung der Messung	46
31. Berechnung der Dichte der Molalität	47
32. Berechnung der Funktion $\phi=f(\sqrt{C})$	47
4. Auswertung der Dichtemessungen	49

	Seite
41. NaCl	49
42. AgNO ₃	50
43. NaNO ₃	51
44. Molvolumen von AgCl	53
5. Berechnung der Dilatation der Fällungs- reaktion aus den Verdünnungsreihen	53
IV. Vergleich und Diskussion der aus Dichte- und Dilatometerdaten erhaltenen Ergebnisse	55
V. Zusammenfassung	60
VI. Literaturverzeichnis	62
VII. Anhang	65

VERZEICHNIS DER HÄUFIG BENUTZTEN FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

V	Volumen (ml)
n_i	Anzahl der Mole der Komponente i (Mol)
$\bar{V}_i$	Partielles Molvolumen der Komponente i (ml/Mol)
ϕ_i	Scheinbares Molvolumen der Komponente i (ml/Mol)
V_1^o	Molvolumen des reinen Lösungsmittels (ml/Mol)
$\bar{V}_i^o, \phi_i^o$	Molvolumen der Komponente i bei unendlicher Verdünnung
ΔV	Scheinbare molare Volumenänderung (Dilatation) einer chemischen Reaktion (ml/Formelumsatz)
M	Gehalt der Lösung (Mol/l)
c, CMR	Molare Konzentration (Mol/l)
m, CML	Molare Konzentration (Mol/1000g Lösungsmittel)
U	Umdrehungen des Spindelschlusses am Dilatometer (U)
AET	Anzahl der Umdrehungen zur Überführung von 1 ml Lösung vom Raum A in den Reaktionsraum B (U/ml)
VO	Reaktionsraumvolumen B bei Skalastellung Null (ml)
DMM	Durchmesser der Meßkapillaren (mm)
XXO	Meniskusverschiebung, bedingt durch das Eigenvolumen des Tantalstabes (cm/U)
VMDL	Vorgelegte Milliliter der Lösung B im Reaktionsraum B (ml)

VML	Molarität der vorgelegten Lösung B (Mol/l)
TLM	Molarität der titrierenden Lösung A (Mol/l)
TAEQ	Berechneter Endpunkt der Reaktion (cm)
D	Dichte (g/cm^3)
GM	Molekulargewicht (g/Mol)
ΔV_D	Molare Dilatation (ml/Formelumsatz)
k	Grenzanstieg des Quadratwurzelgesetzes einer Verdünnungsreihe ($\text{cm}^3 \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-3/2}$)
K	Grenzanstieg des Quadratwurzelgesetzes einer chemischen Reaktion ($\text{cm}^3 \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-3/2}$)
SAW	Wurzel aus χ^2 (mittlere Standardabweichung) in % bezogen auf den ersten Koeffizienten einer Ausgleichsrechnung

Bei allen Rechnungen wird der Unterschied zw. cm^3
und ml vernachlässigt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung und Problemstellung der Arbeit

1. Scheinbares und partielles Molvolumen eines binären Systems.

In einer Mischphase der Zusammensetzung n_j ist das chemische Potential μ_i der Komponente i bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T definiert durch

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j + n_i}, \quad (1)$$

wobei G die freie Enthalpie ist. Da die partielle Differentiation der freien Enthalpie G nach dem Druck gleich dem Volumen V ist, gilt

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right]_{T, n_j} = \bar{V}_i. \quad (2)$$

Für die gegenseitige Abhängigkeit der chemischen Potentiale μ_i erhält man aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung

$$(dG)_{p, T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum_i \mu_i dn_i \quad +).$$

Die Mischphase sei nun in der Weise hergestellt, daß man die reinen Stoffe in infinitesimalen Mengen derart zugibt, daß die Zusammensetzung der Mischung und damit der chemischen Potentiale während des ganzen Vorganges konstant bleibt. Integriert man nun obige Gleichung bei konstantem μ_i , ergibt sich für die freie Enthalpie der Mischung (abgesehen von der lediglich den Absolutwert von G bestimmenden Integrationskonstanten)

$$(G)_{p, T} = \sum_i n_i \mu_i. \quad (3)$$

+) G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik 4. Auflage (1963), S. 188

Aus den Gleichungen (3), (2) und (1) folgt

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i,$$

wobei

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j}$$

das sogenannte partielle Molvolumen ist. Für ein binäres System aus dem Lösungsmittel (Index 1) und dem gelösten Stoff (Index 2) folgt somit

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2.$$

Zur experimentellen Ermittlung des partiellen Molvolumens $\bar{V}_2$ benutzt man gewöhnlich das durch Messung leichter zugängliche scheinbare Molvolumen ϕ_2 , das schon 1871 von Marignac eingeführt wurde ³⁰⁾. Hierbei betrachtet man das Gesamtvolumen V zusammengesetzt aus dem Volumenanteil des reinen Lösungsmittels $n_1 \bar{V}_1^0$ und dem scheinbaren Molvolumen $n_2 \phi_2$ der Komponente 2, wobei die gesamte durch die Mischung hervorgerufene Volumenänderung durch letzteren Term beschrieben wird. Die Definition des scheinbaren Molvolumens ϕ lautet also

$$V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \phi_2.$$

Den Zusammenhang zwischen $\bar{V}_2$ und ϕ_2 erhält man unmittelbar, wenn man obige Gleichung nach ϕ_2 auflöst und nach n_2 differenziert

$$\bar{V}_2 = \phi_2 + n_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial n_2}.$$

Betrachtet man eine binäre Lösung bei unendlicher Verdünnung ($c_2 \rightarrow 0$), so ist das partielle gleich dem scheinbaren Molvolumen

$$\bar{V}_2 = \phi_2.$$

2. Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens

Da das partielle wie scheinbare Molvolumen eine konzentrationsabhängige Größe ist, wurde schon sehr früh versucht, diesen Zusammenhang durch eine Funktion zu beschreiben. Im Jahre 1929 fand D.A. Masson ²⁷⁾ experimentell für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens bei großer Verdünnung die Beziehung (Quadratwurzelgesetz)

$$\phi_{2\text{für}} = \phi_2^0 + A\sqrt{C} ,$$

wobei A jeweils einen gewissen Konzentrationsbereich eine empirische Konstante ist. Kurz darauf benutzten O.Redlich und P.Rosenfeld ³⁶⁾ den Ansatz von Debye-Hückel für das chemische Potential eines gelösten Stoffes bei hoher Verdünnung zur Ableitung eines Grenzesetzes für das partielle Molvolumen, indem sie den konzentrationsabhängigen Teil der partiellen molaren Enthalpie nach dem Druck differenzierten. Unter einigen speziellen Vernachlässigungen erhielten sie eine der obigen Gleichung ähnliche Beziehung

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + k'\sqrt{C} ,$$

wobei aber k' der theoretisch begründete "Grenzanstieg" verdünnter Lösungen ist und nicht - wie die empirische Konstante A - für einen Konzentrationsbereich gilt. W.Geffcken ¹²⁾ zeigte, daß für das scheinbare Molvolumen eine analoge, um den Faktor 2/3 für den Grenzanstieg verschiedene Beziehung besteht. Hier-

mit folgt

$$\phi_2 = \phi_2^0 + k\sqrt{c}.$$

Der Grenzanstieg k läßt sich mit den beiden Termen k^+ und w durch $k = k^+ \cdot w^{2/3}$ (35) beschreiben, wobei

$$k^+ = N^2 e^2 (8\pi / 1000 D^3 RT)^{1/2} [\partial(\ln D) / \partial p - \beta / 3]$$

außer durch universelle Konstanten durch die Temperatur T und durch Eigenschaften des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante, deren Druckabhängigkeit, Kompressibilität) bestimmt wird, während

$$w = 0.5 \sum_i v_i z_i^2$$

mit v_i gleich der Anzahl der Ionen i pro Molekül und deren Wertigkeit z_i den verwendeten Elektrolyttyp berücksichtigt. Für eine wässrige Lösung der Temperatur T hat also der Grenzanstieg für jeden Elektrolyttyp einen bestimmten Wert.

Der Vorschlag von O.Redlich und P.Rosenfeld (37), das Grenzesetz für das scheinbare Molvolumen um den zusetzlichen Term bc auf

$$\phi_2 = \phi_2^0 + k\sqrt{c} + bc$$

zur Beschreibung eines größeren Konzentrationsbereiches zu erweitern, ist noch heute die übliche Form zur Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molvolumina und soll ab jetzt "Verdünnungsreihe" der Komponente 2 bzw. i genannt werden.

3. Scheinbares Molvolumen ternärer Lösungen nach Young
H.E.Wirth et al. (50,51) bestimmten das scheinbare Molvolumen ternärer Lösungen durch Mischung binärer Lösungen, wobei sie die Konzentration einer Komponente,.

des sogenannten Fremdelektrolyten, konstant hielten. B.T.Young und M.B.Smith ⁵⁵⁾ benutzten deren Daten zur Überprüfung des von Ihnen aufgestellten Mischungsgesetzes.

Gemäß dem Prinzip der Ionenstärke ist der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}$ eines starken Elektrolyten für alle Lösungen gleicher Ionenstärke derselbe. Zwei binäre Lösungen sollen daher so vermischt werden, daß die Ionenstärke jeder binären Lösung (Index 2 und 3) gleich der Ionenstärke I der Mischung ist, wobei keinerlei chemische Reaktion eintreten darf. Definiert man das scheinbare Molvolumen der ternären Lösung analog dem der binären, so erhält man

$$V = n_1 V_1^C + (n_2 + n_3) \phi_{\text{Ges}},$$

wobei $\phi_{\text{Ges}} = \phi_{\text{Ges}}^{\text{id}} + \phi_{\text{Ges}}^{\text{Rest}}$ aus zwei Termen bestehe.

Bei Annahme idealen Verhaltens bei der Mischung (wechselwirkungsfrei) kann man $\phi_{\text{Ges}}^{\text{id}}$ aus dem arithmetischen Mittel der scheinbaren Molvolumina der Komponenten berechnen, während sich zur Bestimmung von $\phi_{\text{Ges}}^{\text{Rest}}$ (abh. von der Restwechselwirkung) der Ansatz einer statistischen Verteilung der Mole (x_2, x_3 =Mölenbrüche) anbietet

$$\phi_{\text{Ges}} = \frac{n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3}{n_2 + n_3} + k_{23} x_2 x_3 I.$$

Die bei der Mischung von NaCl und HCl auftretende Volumenänderung konnte nach H.E.Wirth et al. ⁵²⁾ mit diesem Korrekturterm $\phi_{\text{Ges}}^{\text{Rest}}$ vollständig berechnet werden.

Eine Konsequenz des Youngschen Mischungsgesetzes ist, daß beim Mischen von Lösungen gleicher Ionenstärke keine Volumenänderung auftritt. 1963 überprüften H.E. Wirth, R.E. Lindstrom und J.N. Johnson ⁵²⁾ diese Aussage und fanden tatsächlich nur eine maximale Abweichung von 2% bei 4m Lösungen von den berechneten Werten.

Der sich aus der Differenz

$$\phi_{\text{Ges}} - \phi_{\text{Ges}}^{\text{id}} = \phi_{\text{Ges}}^{\text{Rest}}$$

ergebende Wert ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Ionen ^{54,53)}.

4. Scheinbares Molvolumen bei Mischung binärer Lösungen bei unendlicher Verdünnung

Formt man die Definition des scheinbaren Molvolumens für eine ternäre Lösung nach B.T. Young um, so folgt - ohne Berücksichtigung einer Wechselwirkung zwischen den Ionen -

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3$$

bzw. für ein n-näres System

$$V = n_1 V_1^0 + n_S \phi'_S,$$

wobei $n_S \phi'_S = \sum_i n_i \phi_i$ ist. Bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung soll nun so vorgegangen werden, daß eine Komponente frei davon ist d.h., daß die gesamte Restwechselwirkung den anderen Komponenten zugeschlagen wird. Für ein ternäres System ergibt sich dann

$$V = n_1 V_1^0 + n_S \phi_S = n_1 V_1^0 + n_2 \phi_2 + n_E \phi_E$$

$$V = n_1 V_1^0 + n_S \phi_S = n_1 V_1^0 + n_3 \phi_3 + n_H \phi_H$$

Addiert man obige Gleichungen und dividiert durch 2, so erhält man

$$V = n_1 V_1^0 + \frac{n_2 \phi_2 + n_E \phi_E}{2} + \frac{n_3 \phi_3 + n_\eta \phi_\eta}{2} .$$

Subtrahiert man obige Gleichungen, folgt

$$n_2 \phi_2 + n_E \phi_E = n_3 \phi_3 + n_\eta \phi_\eta .$$

Geht für eine Komponente i $n_i \rightarrow 0$, dann wird

$$n_E \phi_E = n_3 \phi_3 \quad \text{für } n_2 \rightarrow 0$$

bzw.

$$n_\eta \phi_\eta = n_2 \phi_2 \quad \text{für } n_3 \rightarrow 0 .$$

Für den Fall, daß $n_2, n_3 \rightarrow$ sehr klein wird, kann man schreiben

$$\begin{aligned} n_S \phi_S &= \frac{n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3}{2} + \frac{n_3 \phi_3 + n_2 \phi_2}{2} \\ &= n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3 \end{aligned}$$

Dies entspricht dem Youngschen Mischungsgesetz, Benutzt man für sehr kleine Konzentrationen ($n_2, n_3 \rightarrow$ sehr klein) die scheinbaren Molvolumina bei unendlicher Verdünnung, so folgt

$$n_S \phi_S \cong \phi_S^0 = \phi_2^0 + \phi_3^0 .$$

Bei Mischung binärer Lösungen liegt also eine Additivität der scheinbaren Molvolumina der einzelnen Komponenten vor und zwar a) bei unendlicher Verdünnung und b) solange bei der Mischung keine Wechselwirkung zwischen den Komponenten eintritt. Die Wechselwirkung Komponente - Lösungsmittel kann durch die Funktion $\phi=f(\sqrt{c})$ beschrieben werden.

5. Partielle Molvolumina von Ionen bei unendlicher Verdünnung

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren bzw. partiellen Molvolumens konnten durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung die Molvolumina ϕ^0 einer großen Anzahl von Salzen bestimmt werden. Für ein Salz des Typs M_aX_b setzt es sich definitionsgemäß aus den Ionenvolumina des Kations V_+ und des Anions V_- nach

$$\phi_2^0 = a\bar{V}_+^0 + b\bar{V}_-^0$$

zusammen. Das Ionenvolumen $\bar{V}_{ion}$ läßt sich durch die beiden additiven Terme $\bar{V}_{int}^0$, dem eigentlichen Raumbedarf des Ions, und $\bar{V}_{elekt}^0$, bedingt durch die elektrostatische Wechselwirkung mit den umgebenden Wassermolekülen, beschreiben

$$\bar{V}_{ion}^0 = \bar{V}_{int}^0 + \bar{V}_{elekt}^0 \quad 5).$$

L.G.Heppler ¹⁷⁾ benutzte als erster zur Berechnung des Ionenvolumens $\bar{V}_{ion}^0$ die Beziehung

$$\bar{V}_{ion}^0 = Ar^3 - Bz^2/r$$

mit dem Radius r , der Ladung z und den empirischen Konstanten A und B . Seitdem haben viele Autoren Vorschläge zur Bestimmung und Berechnung der Konstanten A und B und den zu benutzenden Radius r gemacht und ähnliche Beziehungen aufgestellt, um z.B. das Volumen des Wasserstoffions $\bar{V}_{(H^+)}^0$ zu berechnen. Basierend auf diesem Ansatz liegen Resultate im Bereich von -7.24ml/Mol ³⁹⁾ bis $+1.5\text{ml/Mol}$ ³²⁾ vor.

Aus diesem Grund benutzt man in der Literatur die von B.B.Owen und S.R.Brinkley ³¹⁾ eingeführten konventionellen partiellen Ionenvolumina $\bar{V}_{ion}^0$, bezogen auf ein Wasserstoffionenmolvolumen $\bar{V}_{(H^+)}^0 = 0$. Für das absolute partielle Ionenmolvolumen bei unendlicher Verdünnung folgt dann ²⁹⁾

$$\bar{V}_{ion}^0 = \bar{V}_{con}^0 + z\bar{V}_{(H^+)}^0 \cdot$$

6. Volumenänderung bei chemischen Reaktionen

Direkte Messungen der Volumenänderung (Dilatation) bei chemischen Reaktionen im wäßrigen System wurden wegen fehlender apparativer Voraussetzungen nur wenige durchgeführt. Für die Neutralisationsreaktion Salzsäure mit Natronlauge wurde von H.H.Weber u. D.Nachmannsohn ⁴⁵⁾ bei Umsetzung von 0,1n HCL mit 0,24n NaOH eine molare Dilatation von 20.7ml beobachtet. W.Kauzmann ⁴⁾ fand für die Mischung von 0.1n HCL mit 0.1n NaOH zu 0.05n NaCL einen Wert von 20.8ml ¹⁾. A.Bodansky u. W.Kauzmann ¹⁾ berechneten die molare Volumenänderung dieser Reaktion



durch Kombination der "Quadratwurzelgesetze" der einzelnen Komponenten für 25°C. Hierbei benutzten sie folgende Gleichungen

$$HCL \quad \varnothing = 17.830 + 1.86\sqrt{c} - 1.15c \quad 34)$$

$$NaOH \quad \varnothing = -4.60 + 1.86\sqrt{c} + 0.78c$$

$$NaCl \quad \varnothing = 16.435 + 2.01\sqrt{c} + 0.052c \quad 50)$$

sowie für Wasser bei 25°C das Molvolumen 18.069ml.

+) W.Kauzmann: Unveröffentlichte Ergebnisse ¹⁾

Berücksichtigt man, daß beim Mischen von Säure und Base - jeweils gleicher Konzentration c - eine Salzlösung der Konzentration $c/2$ entsteht, so erhält man für die molare Volumenänderung pro Formelumsatz obiger Reaktionsgleichung das Quadratwurzelgesetz

$$\Delta V = 21.28 - 2.30\sqrt{c} + 0.40c .$$

Für 0.1 molare Lösungen berechnet sich hiermit eine molare Dilatation von $V=20.56\text{ml}$, in guter Übereinstimmung mit den obigen Ergebnissen.

Bei Mischung zweier binärer Systeme (Säure/Wasser und Base/Wasser) entsteht bei der Neutralisationsreaktion wieder ein binäres System (Salz/Wasser). Für eine Fällungsreaktion ergibt sich analog deren molare Dilatation aus den scheinbaren Molvolumina der einzelnen Reaktionspartner und dem Molvolumen der festen Phase. R.Uttech ⁴¹⁾ berechnete so für die Fällungsreaktion



eine molare Dilatation bei unendlicher Verdünnung von 48.4ml pro Formelumsatz, während er für die Fällung von BaSO_4 aus saurer Sulfatlösung ($2\text{mMol Na}_2\text{SO}_4$) eine molare Dilatation von 50.6ml pro Formelumsatz erhielt. Es erscheint daher auch für Fällungsreaktionen sinnvoll, analoge Betrachtungen wie Bodansky u. Kauzmann durchzuführen, obwohl diese keinerlei Begründung für eine derartige Kombination der Verdünnungsreihen gaben. Deshalb soll jetzt die "lineare Kombination" der

Verdünnungsreihen näher untersucht werden und mit dem Youngschen Mischungsgesetz verglichen werden. In beiden Fällen werden die binären Lösungen additiv vermischt, d.h. in erster Näherung setzt sich das Endvolumen V aus den Volumina V_2 und V_3 der binären Lösungen nach

$$V = V_2 + V_3$$

zusammen. Die Abweichung von dieser Additivität entspräche beim Youngschen Mischungsgesetz dann dem durch die Größe $\phi_{\text{Ges}}^{\text{Rest}}$ beschriebenen Term. Es sollen nun die Bedingungen vor und nach der Mischung für die beiden Ansätze näher untersucht werden, wobei die zu mischenden Lösungen 1-wertiger Salze nicht nur gleiche Ionenstärke I , sondern auch gleiche Konzentration c haben.

a) Vor der Mischung:

Für Lösungen 1-wertiger Salze mit den Molen n_2^+ , n_2^- und n_3^+ , n_3^- sowie den dazugehörenden Volumina V_2^+ , V_2^- und V_3^+ , V_3^- gelte

$$n_2^+ + n_2^- + n_3^+ + n_3^- = \sum n_i$$

$$V_2^+ + V_2^- + V_3^+ + V_3^- = \sum V_i,$$

wobei sei

$$\frac{\sum n_i}{\sum V_i} = c.$$

b) Nach der Mischung:

Für den Fall, daß wie beim Youngschen Mischungsgesetz keine chemische Reaktion stattfindet, gilt dasselbe wie unter a). Reagieren die Stoffe nun

miteinander - treten z.B. die Ionen A_2^+ und B_3^- zur Verbindung A_2B_3 zusammen -, so bildet sich bei der Neutralisation Wasser, das im Lösungsmittel aufgeht, oder bei der Fällungsreaktion ein fester Stoff, dessen Eigenvolumen gegenüber dem Volumen der Lösung im allgemeinen vernachlässigbar klein ist. Nach der Mischung verbleiben in der Lösung also nur noch $n_2^- + n_3^+ = \sum n_i' = 1/2 \sum n_i$ Mole, während das Gesamtvolumen $\sum V_i = V_2^+ + V_2^- + V_3^+ + V_3^- = \sum V_i' = V_2^- + V_3^+$ ist. Hieraus ergibt sich

$$\frac{1/2 \sum n_i}{\sum V_i} = \frac{1}{2} \frac{\sum n_i}{\sum V_i} = c/2 .$$

Geht man also von den Anfangsbedingungen des Youngschen Mischungsgesetzes aus, so folgt, daß man bei linearer Kombination der Verdünnungsreihen für die Komponente nach der Mischung mit der halben Konzentration rechnen muß.

7. Problemstellung und kurzer Überblick

Für das wässrige System sind bisher sehr genau untersucht worden

- die scheinbaren und partiellen Molvolumina von Salzen,
- deren Ionenvolumen unter der Festsetzung des Wasserstoffionenmolvolumens bei unendlicher Verdünnung ($\bar{V}_{(H^+)}^0 = 0$) und
- die bei der Mischung von binären Systemen unter Ausschluß einer chemischen Reaktion auftretende Volumen-

änderung.

Ein Ansatz zur Berechnung der Volumenänderung einer chemischen Reaktion für einen größeren Konzentrationsbereich ist für Neutralisationsreaktionen nur von Bodansky u. Kauzmann gemacht worden ¹⁾. Eine genaue experimentelle Überprüfung der vorgeschlagenen Methode - Additivität der Quadratwurzelgesetze der einzelnen Komponenten - wurde bisher aber nicht durchgeführt.

In den letzten Jahren wurde nun die Methode "Der dilatometrischen Titration" ^{43,13,19,20)} entwickelt, die es gestattet, den Verlauf der Volumenänderung einer chemischen Reaktion zu verfolgen. Dieses Verfahren wurde bisher nur zur genauen Endpunktbestimmung einer chemischen Reaktion ^{13,19,20)} benutzt, nicht aber um die Größe der auftretenden Volumenänderung quantitativ zu erfassen. An Hand der Fällungsreaktion $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$ bzw. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ soll nun exemplarisch die Größe der Volumenänderung einer Fällungsreaktion sowie deren Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösung bestimmt werden. Weiterhin soll versucht werden, eine Aussage über die Wechselwirkung von Ionen bei endlicher Verdünnung zu machen.

Hierzu ist nötig

- a) Anwendbarkeit der dilatometrischen Titration für das untersuchte System als analytische Methode,

- b) Weiterentwicklung der bisher verwendeten Apparaturen zur exakten Bestimmung der Volumenänderung einer chemischen Reaktion,
- c) Exakte Berechnung der Volumenänderung aus den Meßdaten und
- d) Überprüfung des "dilatometrischen" Ergebnisses mit anderen Meßdaten.

Im Verlauf der Arbeit wurden insgesamt drei Apparaturen entwickelt, wobei jedoch die erste in ihrer Genauigkeit den Anforderungen nicht entsprach und mit der zweiten vor allem die Anwendbarkeit der dilatometrischen Titration auf das untersuchte System als analytische Methode gezeigt wurde. Dieses Ergebnis wurde bereits in der Z. Anal.Chem.256,113(1971) unter dem Titel "Über die dilatometrisch indizierten Titrations: II.Bestimmung von Silberionen mit Natriumchlorid" veröffentlicht. Mit Hilfe der dritten Version wurden die Messungen zur quantitativen Bestimmung der Größe der Volumenänderung durchgeführt. Die analytische Verwendbarkeit dieser Version wurde von G.Wiese und J.Wunsch⁴⁸⁾ und von H.Hallstein¹⁴⁾ gezeigt.

Usasi-Fortran-Rechenprogramme zur Auswertung von dilatometrischen Messdaten, Dichtemessungen sowie zum Vergleich zwischen Ihnen wurden erstellt.

II. Dilatometrie

1. Grundlagen der dilatometrischen Titration

Vermischt man die wässrigen Lösungen der Stoffe A und B, so gilt im allgemeinen nicht das Daltonsche Gesetz von der Additivität der Volumina (Voraussetzung von idealen Lösungen); auch wenn zwischen A und B keine chemische Reaktion stattfindet. Reagieren nun die Stoffe A und B z.B. zu den Stoffen C und D, so tritt zusätzlich eine mit der Reaktion verbundene Volumenänderung auf. Dieser Effekt wird bei der "Dilatometrischen Titration" (43,13,20,48) zur Indikation des Äquivalenzpunktes einer chemischen Reaktion z.B. $A+B \rightarrow C+D$ benutzt:

Gibt man nun zu einer bestimmten Menge des Stoffes B kontinuierlich kleinere Mengen des Stoffes A hinzu, so wird bei Konstanthaltung des Reaktionsraumes der Ablauf der Reaktion bei Mischung der Lösungen durch die Änderung des Volumens kontinuierlich angezeigt. Die Volumenänderung ist der Menge der zur Lösung B hinzugegebenen Lösung A proportional, wobei bis zum Äquivalenzpunkt die Volumenänderung durch Mischung der Lösungen und Reaktionen zwischen den Stoffen A und B, nach dem Äquivalenzpunkt aber nur noch durch die Mischung der Lösungen zustande kommt. Der Endpunkt der Reaktion wird durch eine Änderung des Anstieges in der graphischen Auftragung angezeigt.

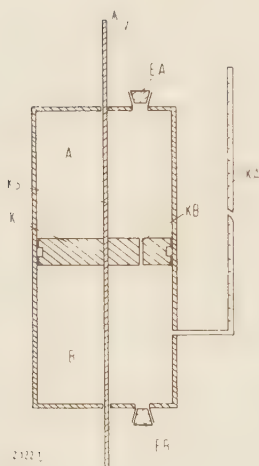


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Dilatometers

Abb. 1 zeigt das Prinzip einer Apparatur ⁴⁶⁾, die die bei der Mischung zweier Lösungen A und B auftretende Volumenänderung zu messen gestattet. Diese besteht aus einem geschlossenen Zylinder, der die beiden Lösungen - durch den Kolben K getrennt - enthält. Bewegt man den Kolben K durch die Spindel KS nach oben, so tritt die Lösung A durch die Bohrung KB in den Raum der Lösung B (Reaktionsraum). Wird der Raum A um das Volumen V_A kleiner, so vergrößert sich der Reaktionsraum um dasselbe Volumen, d.h. der Gesamtraum bleibt konstant. Die bei der Mischung und Reaktion der Stoffe A und B auftretende Volumenänderung ΔV kann am Meniskus in der Meßkapillare Ka, die mit dem Reaktionsraum B verbunden ist, abgelesen werden. Die in den

Reaktionsraum B eingetretene Menge des Stoffes A ist proportional der Anzahl der Umdrehungen der Spindel KS, die auftretende Volumenänderung der Verschiebung des Meniskus in der Kapillare KA. Zur Ermittlung des Endpunktes einer Reaktion benötigt man also nur die Kenntnis des Diagramms (s.Abb.2)

$$\text{Meniskus} = f(\text{Spindelumdrehung})$$

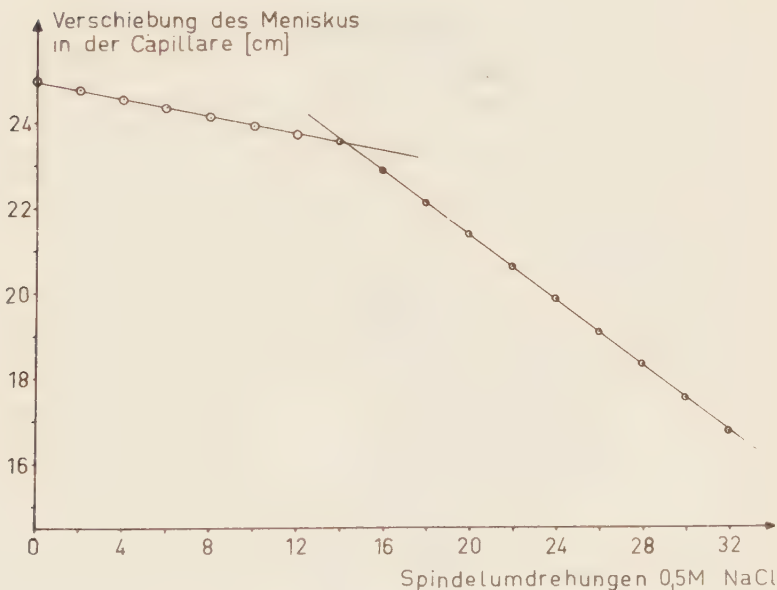


Abb.2: Dilatometrische Titrationskurve. Vorgelegt
2,5 mmol AgNO_3 . Titriert mit 0.5 M NaCl. 1 Umdrehung
= 0.1761 ml NaCl

Die Titrationskurve setzt sich aus zwei gradlinigen Ästen (Reaktions- und Überschußgeraden) zusammen, de-

ren Schnittpunkt gleich dem Äquivalenzpunkt ist.

Abb.2 zeigt eine typische Titrationskurve.

2. Meßtechnik

21. Aufbau und Beschreibung des Dilatometers:

Das für diese Arbeit weiterentwickelte Dilatometer zur Bestimmung der Funktion $V=f(\sqrt{C})$ zeigt Abb.3.

Die Messungen zur dilatometrisch indizierten Titration II ⁴⁷⁾ (s.I,7.), Bestimmung von Silberionen mit Natriumchlorid, wurden mit einer ähnlichen, modifizierten Version der von G.Wiese und R.Uttech ^{20,47)} verwendeten Apparatur durchgeführt.

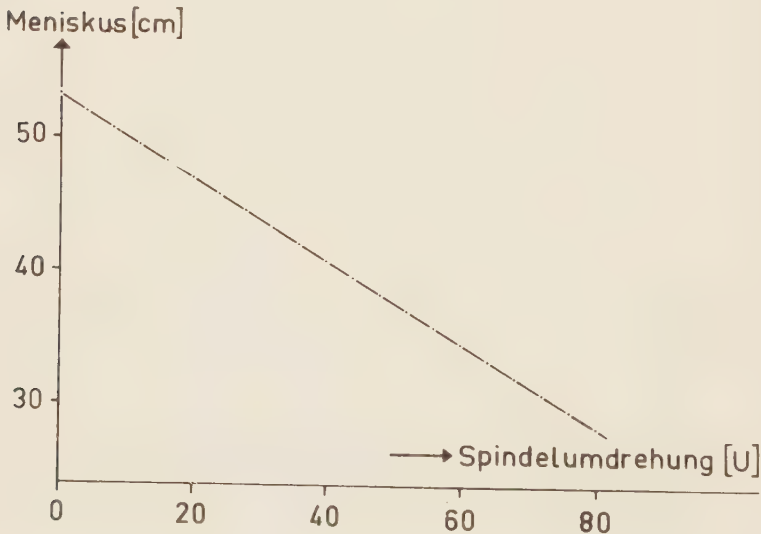


Abb. 3a: Wasser/Wasser-Titration als Beispiel für die "Linearität" des Dilatometers

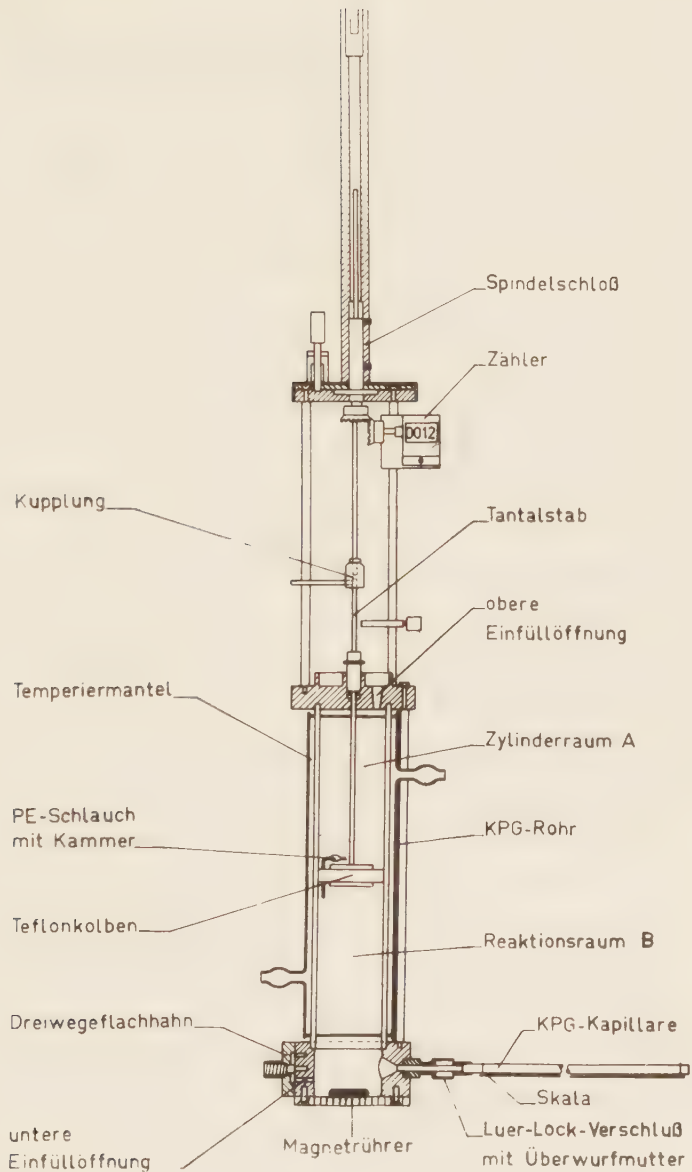


Abb. 3: Neu entwickeltes Dilatometer

Das Dilatometer besteht aus einem KPG-Rohr, welches oben und unten durch zwei Titandeckel geschlossen ist. Ein Teflonkolben mit feiner Bohrung (PE-Schlauch) unterteilt den Gesamtraum in den Zylinderraum A und den Reaktionsraum B. Eine Kupplung verbindet über einen Tantalstab den Teflonkolben mit dem Spindel-schloss, dessen Umdrehungen man am Zähler ablesen kann. Durch die obere Einfüllöffnung wird der Raum A mit einer Maßlösung A bekannter Konzentration gefüllt. Im Reaktionsraum B kann durch die untere Einfüllöffnung über einen Dreiwegflachhahn die Konzentration an B durch Zugabe der Maßlösung B und entgastem Wasser in einem bestimmten Bereich variiert werden. Die bei der Mischung der Lösung A mit der Lösung B der auftretenden Volumenänderung proportionale Meniskusverschiebung in der mit einem Luer-Lock-Verschluß angebrachten KPG-Kapillare kann mit Hilfe einer Skala abgelesen werden. Durch einen Temperiermantel wird der Innenraum von Wasser von 25°C umspült, das durch zwei Thermostaten mit einer Regelgenauigkeit von $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ temperiert wird. Die gesamte Meßapparatur befindet sich in einem auf $(25 \pm 0,4)^{\circ}\text{C}$ eingestellten Raum. Um die bei chemischen Reaktionen auftretende Volumenänderung quantitativ erfassen zu können, wurde die in der Veröffentlichung ²⁰⁾ beschriebene Apparatur in folgenden wesentlichen Punkten verändert:

a) Gemeinsame Temperierung des Zylinder- und des Reaktionsraumes

- b) Fertigung der Deckplatten aus Titan
- c) Direkte Zugabe der Reagenzlösung B und des Lösungsmittels über einen Dreiwegflachhahn (Dosierung mit zwei Kolbenbüretten)
- d) Befestigung der KPG-Kapillare mit einem Luer-Lock-Verschluss
- e) Planare Dichtung zwischen Zylinder und Unterteil des Dilatometers
- f) Verbesserung der Teflonkolbenbefestigung.

22. Experimentelle Beschreibung:

1.) Herstellung der Ausgangslösungen

Alle für diese Arbeit benutzten Stammlösungen wurden aus analysenreinen bzw. suprapuren Substanzen der Firma E.Merck AG durch Auflösen in bidestilliertem Wasser hergestellt. Jeweils vier Liter Lösung der gewünschten Konzentration wurden durch Einwaagen erhalten. Der Faktor der Lösungen wurde aus der Einwaage, maßanalytisch und durch Dichtemessung bestimmt.

2.) Durchführung der Titrationsen

Nach Füllung des Dilatometers (s.II,I.) und Überprüfung der Nullpunktkonstanz (II,4.) kann mit der Messung begonnen werden. Die günstigste Anzahl der Umdrehungen pro Meßpunkt ergibt sich aus der Konzentration der Lösungen, wobei sich gezeigt hat, daß sieben bis zehn Meßpunkte bis zum Äquivalenzpunkt optimale Ergebnisse liefern. Bei den analytischen Messungen

wurde nach Reagenzzugabe alle zwei Minuten der Meniskus abgelesen, da es hier nur auf die relative Volumenänderung ankommt. Für Absolutmessungen muß man bis zum Temperatúrausgleich etwa zehn Minuten warten. Nach Abschluß der Titration wird nochmals die Nullpunkt Konstanz überprüft. Während bei analytischen Bestimmungen die Reaktions- und die Überschußgerade bestimmt werden müssen, kann man auf letztere bei Absolutmessungen verzichten.

23. Bestimmung der Apparatkonstanten:

Zur Auswertung der dilatometrischen Messungen benötigt man folgende Dilatometerkonstanten:

a) Kapillardurchmesser DMM:

Als Kapillare wurde eine KPG-Kapillare "Jenaer Glaswerke Schott & Gen." vom Durchmesser 0.5 mm verwendet. Der genaue Durchmesser wurde mit einer Metrohm-Kolbenbürette E 457 bestimmt. Bei einer vierstelligen digitalen Anzeige beträgt die Ablesegenauigkeit $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ ml. Bei 90 cm Ausschlag auf der Meßkapillare lag die Reproduzierbarkeit innerhalb der Ablesegenauigkeit von 0.1% der Kolbenbürette. Da bei den dilatometrischen Titrationen sowohl eine Zu-, als auch eine Abnahme des Volumens auftreten kann, muß man bei der Bestimmung des Kapillardurchmessers folgende zwei Fälle unterscheiden:

- 1.) Zunahme des Volumens in der Kapillare (die Kapillärwände sind vorher trocken gesaugt worden),
- 2.) Abnahme des Volumens in der Kapillare (Kapillärwände sind mit Lösungsmittel benetzt).

Bei der benetzten Kapillare erhält man einen Durchmesser von $D_{MM} = 0.5017$ mm. Der Durchmesser der trockenen Kapillare ist um $0.538^0/100$ größer ($d = 0.5044$ mm).

b) Nullvolumen V_0 :

Zur Bestimmung der Konzentration der Lösung im Reaktionsraum B benötigt man dessen Volumen. Es besteht aus

- a) dem sogenannten Nullvolumen V_0 , dem Reaktionsraumvolumen bei Skalastellung Null und
- b) dem während der Messung durch Hochziehen des Kolbens entstandenen zusätzlichen Volumen.

Das Nullvolumen V_0 wurde mit Hilfe einer Metrohm-Kolbenbürette E 274 (20 ml-Kolben, relativer Fehler 0.15%) bestimmt. Die Reproduzierbarkeit lag innerhalb der Fehlergrenze. Das Nullvolumen ergibt sich zu

$$V_0 = (48,85 \pm 0.08) \text{ ml} .$$

c) Meniskusverschiebung XX_0 :

Im Gegensatz zum Grundprinzip des Dilatometers (s. Abb.1) geht die Kolbenstange nicht durch das ganze Dilatometer, sondern nur bis zum Kolben. Bewegt man nun den Kolben aufwärts, so tritt eine Volumenver-

minderung ein, bedingt durch das Eigenvolumen des Tantalstabes. Das auf der Messkapillaren abgelesene Volumen muss daher um diese Volumenverminderung pro Umdrehung korrigiert, d.h. vermindert werden.

Diese Meniskusverschiebung lässt sich bestimmen

I.) durch apparative Grössen

Steigung des Spindelgewindes $s = (0,5 \pm 0.1\%) \text{ mm/U}$

Kapillardurchmesser (benetzt) $\text{DMM} = (0,5017 \pm 0.1\%) \text{ mm}^2$

Tantalstabdurchmesser $d = (0,2 \pm 0.1\%) \text{ mm}^2$

Die Volumenabnahme durch den Tantalstab pro Umdrehungen beträgt

$$V\text{-Tantal} = r^2 \cdot \pi \cdot h = 0.1^2 \cdot \pi \cdot 0.05 = 0.00157 \text{ ml/U.}$$

Hieraus ergibt sich die Meniskusverschiebung

XXO zu

$$\text{XXO} = \sqrt{V\text{-Tantal} / (0.05017/2)^2 \cdot \pi} = 0.795 \text{ cm/U.}$$

II.) Experimentell

Füllt man Raum A und Reaktionsraum B mit Wasser und bewegt den Kolben aufwärts, so entspricht die Meniskusabnahme/Umdrehung dem gesuchten XXO. Bei einer Skaladifferenzmessung von 30 Umdrehungen ergab sich bei einem Fehler von $\pm 1\%$ eine Meniskusverschiebung/Umdrehung von

$$\text{XXO} = (0.796 \pm 0.003) \text{ cm/U.}$$

d) Umdrehungen/ml

Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer Reaktion und des Volumens des Reaktionsraumes B am Äquivalenzpunkt benötigt man die Anzahl ÄBT an

Umdrehungen U, um 1 ml vom Raum A in den Reaktionsraum B zu überführen. Die Bestimmung gelingt nach drei Methoden:

I.) Aus apparativen Größen 48)

Steigung des Spindelgewindes $S = (0.5 \pm 0.1\%) \text{ mm/U}$

Innendurchmesser des Zylinders $I = (30.0 \pm 0.1\%) \text{ mm}^2$

Außendurchmesser des Tantalstabes $A = (2.0 \pm 0.1\%) \text{ mm}^2$

$$\text{AET} = 1/\pi \cdot 0.05(1.5^2 - 0.1^2) = 2.842 \text{ U/ml}$$

II.) Bestimmung des Zylinderraumes B bei zwei verschiedenen Stellungen des Kolbens 48)

Mit Hilfe der Kolbenbürette E 274 (relativer Fehler 0.15%) wurde das Reaktionsraumvolumen (s.II,23.) bei einem Skalastand von 100 bestimmt.

Volumen bei Skalastand 100 $= 84.232 \text{ ml}$

Nullvolumen $V_0 = 48.850 \text{ ml}$

Kapillardurchmesser $d = 0.05017 \text{ cm}$

Anstieg $\text{XXO} = 0.796 \text{ cm/U}$

V-Tantalstab $= (d/2)^2 \cdot \text{XXO} \cdot 100 = 0.157 \text{ ml}$

So ergibt sich

$$\text{AET} = 100/(84.232 - 48.850 - 0.157) = 2.839 \text{ U/ml.}$$

III.) Durch die dilatometrische Indikation wie z.B.

Säure-Base- 19,20) oder AgNO_3 -NaCl-Titration

Bei der Titration von 2.5 mMol AgNO_3 mit 0.5 M NaCl-Lösung lag der Schnittpunkt der Reaktions- mit der Überschußgeraden (relative Reproduzierbarkeit 0.15%) bei 14.195 Umdrehungen.

Damit ergibt sich

$$\text{AET} = 14.195:5 = 2.839 \text{ U/ml.}$$

3. Analytische Bestimmung von AgNO_3 -Lösung mit Natriumchlorid

Die dilatometrische Indikation ^{43,13)}, die auf der Bestimmung der Volumenänderung chemischer Reaktionen in Lösung beruht, wurde mit Erfolg von K.F. Jahr, G.Wiese u. R.Uttech ²⁰⁾ zur Bestimmung von BaSO_4 durch Titration von Na_2SO_4 mit BaCl_2 benutzt. Es lag daher nahe, diese Indikationsmethode auch auf die Bestimmung von Ag^+ anzuwenden. Ein praktisch analytisches Interesse zur Untersuchung dieses Verfahrens besteht dadurch, daß im Gegensatz zu allen bekannten titrimetrischen Bestimmungsmethoden des Silbers, die außer einigen Adsorptionsbestimmungen ¹⁵⁾ - im angesäuerten Medium vorgenommen werden ^{+) -}, hier im neutralen Medium gearbeitet werden kann.

31. Reproduzierbarkeit der Messung:

Die relative Reproduzierbarkeit des dilatometrisch ermittelten Äquivalenzpunktes ist besser als 0.15%. So beträgt z. B. bei der Titration von 5 ml 0.5 M AgNO_3 - mit einer 0.5 M NaCl -Lösung der mittlere Fehler des Mittelwertes 0.12% mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 0.33% (s.Tabelle I).

^{+) Bei der Titration nach Mohr handelt es sich um eine Halogenidbestimmung.}

Tabelle I

Anzahl der Messungen	Äquivalenzpunkt	Anzahl der Messungen	Äquivalenzpunkt
1	14,23	7	14,16
2	14,13	8	14,12
3	14,25	9	14,16
4	14,18	10	14,25
5	14,20	11	14,22
6	14,24		

32. Proportionalität:

Um die Proportionalität zwischen der Menge an vorgelegten mMol AgNO_3 und den bis zum Äquivalenzpunkt zugegebenen mMol NaCl zu prüfen, wurde das Molverhältnis $Q_u = \frac{\text{NaCl (mMol)}}{\text{AgNO}_3 \text{ (mMol)}}$ für den großen Konzentrationsbereich von 0.25 - 25 mMol Vorlage bestimmt. Dabei zeigt sich, daß bei der angegebenen Meßgenauigkeit bis zu einer Vorlage von 2.5 mMol AgNO_3 eine strenge Proportionalität besteht, während bei höheren Konzentrationen eine Abweichung eintritt, die durch eine Gerade dargestellt werden kann. (Tabelle II und Abb. 4) Diesen experimentellen Ergebnissen kann man durch folgende empirische Beziehung Rechnung tragen:

$$Q_u = 1.002 - 18 \cdot 10^{-3} m. \quad m = \text{mMol AgNO}_3$$

Tabelle II

vorgelegte ml AgNO ₃	M AgNO ₃ Mol/l	M NaCl Mol/l	AgNO ₃ mmol	Äquiva- lenzpunkt	NaCl mmol	Qu= AgNO ₃ mmol
2.5	0.1	0.1	0.25	7.10	0.250	1.000
5.0	0.1	0.1	0.50	14.20	0.500	1.000
10.0	0.1	0.1	1.00	28.40	1.000	1.000
2.5	0.5	0.5	1.25	7.10	1.250	1.000
5.0	0.5	0.5	2.50	14.195	2.500	1.000
10.0	0.5	0.5	5.00	28.21	4.968	0.994
2.5	2.0	1.0	5.00	14.14	4.981	0.996
12.5	0.5	0.5	6.25	35.34	6.224	0.996
15.5	0.5	0.5	7.50	42.44	7.475	0.997
17.5	0.5	0.5	8.75	49.38	8.697	0.994
5.0	2.0	1.0	10.00	28.36	9.990	0.999
5.0	2.0	2.0	10.00	14.02	9.877	0.988
7.5	2.0	2.0	15.00	21.05	14.829	0.989
7.5	2.0	2.0	15.00	21.08	14.850	0.990
10.0	2.0	2.0	20.00	28.00	19.725	0.986
10.0	2.0	2.0	20.00	28.14	19.824	0.991
12.5	2.0	2.0	25.00	35.00	24.657	0.986
12.5	2.0	2.0	25.00	34.85	24.551	0.982

0.1M NaCl : Zugabe/Spindelumdrehung = 0.035224 (mmol)
 0.5M NaCl : Zugabe/Spindelumdrehung = 0.17612 (mmol)
 1.0M NaCl : Zugabe/Spindelumdrehung = 0.35224 (mmol)
 2.0M NaCl : Zugabe/Spindelumdrehung = 0.70448 (mmol)

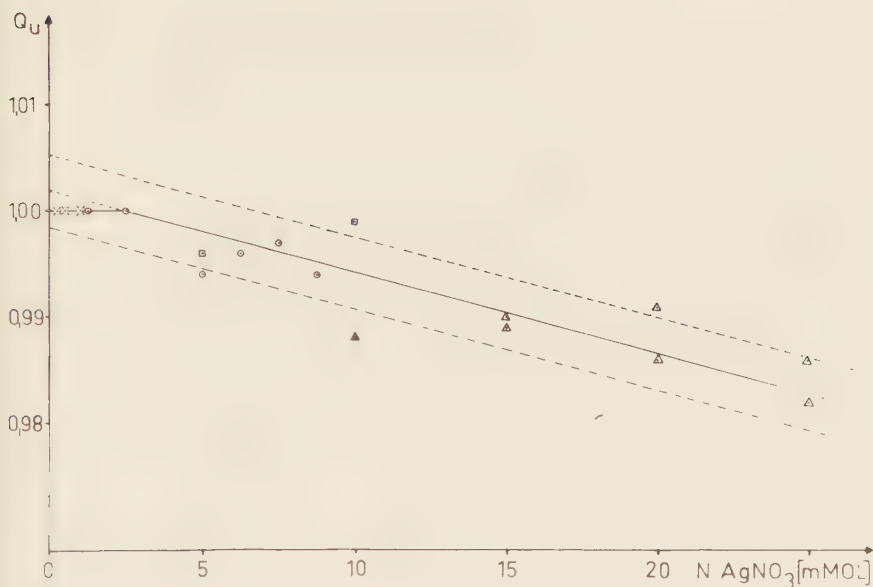


Abb. 4: Graphische Darstellung von $Q_u = \frac{\text{NaCl (mMol)}}{\text{AgNO}_3 \text{ (mMol)}}$ über $N \text{ AgNO}_3 \text{ (mMol)}$. ——— Ausgleichsgerade zur Korrektur der vorgelegten $N \text{ AgNO}_3$; ----- mittlerer Fehler der Einzelmessung.

Die angegebene Gleichung kann zur Korrektur bei Vorlagen größer als 2.5 mMol benutzt werden (Geltungsbereich 2.5-25 mMol). Eine analoge Abweichung von der Proportionalität fand auch R.Uttech ^{41,20)} bei der Fällung von BaSO_4 durch Titration von BaCl_2 mit Na_2SO_4 ; sie beruht wahrscheinlich auf einer nicht quantitativen Fällung und auf Absorptionerscheinungen. Bei Neutra-

lisationsreaktionen besteht dagegen eine strenge Proportionalität, wie es G. Wiese und J. Wunsch ⁴⁸⁾ zeigten.

33. Selektivität:

Bei der direkten Bestimmung von Ag^+ mit einer NaCl -Lösung nach Gay-Lussac ¹⁵⁾ stört u.a. auch das ein schwerlösliches Chlorid bildende Pb. Titriert man eine AgNO_3 -Lösung mit NaCl und indiziert dilatometrisch, dann zeigt sich, daß selbst bei einem Zusatz von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu einer 0.5 M AgNO_3 -Lösung im Verhältnis $\text{Ag}^+:\text{Pb}^{2+}=1:1$ der Äquivalenzpunkt mit der angegebenen Genauigkeit bestimmt werden kann.

34. Dilatometrische Titration von Silbernitrat mit Bromid und Jodid:

Durch kontinuierliche dilatometrische Messungen lassen sich nur solche Reaktionen verfolgen, bei denen der Ablauf der Bruttoreaktion mit einer genügend grossen Volumenänderung ΔV verbunden ist. Die ungefähre Größenordnung dieser Volumenänderung läßt sich durch Kombination der scheinbaren Molvolumina bei unendlicher Verdünnung bestimmen. Die Volumenänderung ΔV^0 für die folgenden Reaktionen sind ^{7,8,16)}:



Obwohl für die Reaktion (2) und (3) die Volumenänderung nur halb so groß ist wie für Reaktion (1), las-

sen sich ohne weiteres z.B. 5 ml 0.5 M AgNO_3 -Lösung (2.5 mMol AgNO_3) mit 0.5 M KBr- bzw. KJ-Lösung titrieren. Analogen analytischen Bestimmungen mit KBr und KJ steht also nichts im Wege.

4. Apparative Voraussetzungen zur Volumenbestimmung

Zu den Bedingungen für eine genaue Bestimmung des Äquivalenzpunktes - Konstanter Durchmesser des Zylinderraumes und der Meßkapillaren - kommen folgende wichtige Kriterien wie Nullpunkt Konstanz, ausreichende Temperierung, Temperierzeitraum eines Meßpunktes und Ausschluß einer Diffusion zwischen Raum A und B hinzu:

- a) Konstanter Durchmesser des Zylinderraumes und der Meßkapillaren:

Der Durchmesser von KPG-Rohren hat nach Angaben des Herstellerwerkes eine Abweichung kleiner als 0.1%. Die Reproduzierbarkeit des Äquivalenzpunktes mit der geforderten Genauigkeit von 0.2% im gesamten Bereich bestätigte diese Genauigkeit.

- b) Nullpunkt Konstanz:

Bei Verwendung von entgastem Wasser beträgt nach einer ungefähren Einstellzeit von 30 Min. die Nullpunkt Konstanz über eine Zeitdauer von zwei Stunden 3 mm Ausschlag auf den Meßkapillaren. Ein besseres Ergebnis ist auch nicht zu erwarten, da sich die Apparatur in einem auf $(25 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ temperierten Raum

befindet und die an die Apparatur angeschlossenen Thermostaten mit einer Regelgenauigkeit von 0.01°C arbeiten:

Der kubische Ausdehnungskoeffizient

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$$

hat für Wasser bei 25°C einen Wert von $\gamma = 0.25 \cdot 10^{-3} [\text{Grad}^{-1}]$ (40).

Für eine Regelgenauigkeit von 0.01°C , einem Meßvolumen $V = 50 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$ und einem Kapillarradius $r = 0.25 \text{ mm}$ ergibt sich eine Meniskusverschiebung h zu

$$h = \frac{2 \cdot \gamma}{r \cdot \pi} = \frac{50 \cdot 10^3 \cdot 0.25 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01}{(0.25)^2 \cdot \pi} = 0.63 \text{ mm}.$$

Die beobachtete Nullpunktschwankung von 3 mm entspricht somit einer Temperaturgenauigkeit von 0.05°C . Eine bessere Nullpunktkonstanz ist unter den gegebenen Bedingungen (Raumtemperaturschwankung $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$) nicht zu erwarten.

c) Temperierung:

Bei einer Temperierung des Meßraumes auf $(25.0 \pm 0.4)^{\circ}\text{C}$ und Verwendung von zwei hintereinandergeschalteten Colora-Thermostaten (Temperaturdifferenz 7.5°C) mit einer Regelgenauigkeit von $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ konnte die unter b) angegebene Nullpunktkonstanz erreicht werden.

d) Temperierzeitraum:

Nach einem Zeitraum von maximal 10 Min. nach Zugabe der Lösung A ist die Meßpunktkonstanz gleich der Nullpunktkonstanz.

e) Diffusion:

Eine zu berücksichtigende Diffusion zwischen den Räumen A und B kann durchaus vernachlässigt werden, da sich selbst nach einem ganzen Tag in und an dem PE-Schlauch keine Niederschlagsbildung von AgCl zu beobachten war.

5. Bestimmung scheinbarer Molvolumina aus dilatometrischen Messungen

51. Grundlagen:

Die Aufnahme der Funktion

$$\text{Meniskus} = f(\text{Spindelumdrehungen}) \quad (1)$$

wurde bisher nur zur genauen Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer chemischen Reaktion $A+B \rightarrow C+D$ benutzt, was Auswertung einer graphischen Darstellung $x=f(y)$ nur in Bezug auf eine Achse des Koordinatensystems bedeutet. Die sprunghafte Änderung des Proportionalitätsfaktors bzw. des Anstiegs zeigt das Ende der Reaktion an, d.h. den vollständigen Verbrauch der an der Reaktion beteiligten Komponenten der Reaktionsraumlösung B. Die Anzahl der Mole des Stoffes A ist dann gleich der Anzahl der Mole des Stoffes B. Direkte Messungen der Volumenänderung von chemischen Reaktionen des obigen Typs liegen bisher nur wenige vor ^{1,45)}. Wie bereits ausgeführt wurde (s.I,6.), berechneten A.Bodansky u. W.Kauzmann ¹⁾ sowie O.Redlich u. D.M.Meyer ³⁵⁾ die molare Volumenänderung der Reaktion



aus den Funktionen $\phi=f(\sqrt{C})$ der einzelnen Komponenten. Die Volumina gleicher Konzentrationen und gleicher Molzahlen zweier Komponenten wurden hier im Verhältnis 1:1 addiert, wobei das Reaktionsprodukt auf die halbe Konzentration verdünnt wird.

Bei zweidimensionaler Auswertung eines Meßpunktes der Funktion (1), d.h. Berücksichtigung beider Koordinaten, erhält man einen Punkt einer Funktion $\Delta V_D=f(\sqrt{C})$, wobei diese aber nicht vergleichbar ist mit einer wie oben aus den Verdünnungsreihen berechneten. Es besteht nämlich nur eine Gleichheit der Molmenge am Äquivalenzpunkt, während die anderen der oben genannten Bedingungen für die berechnete Funktion $\Delta V=f(\sqrt{C})$ nicht erfüllt sind. Daher sind noch einige besondere Überlegungen und Korrekturen notwendig (s.II,42.).

Zur vollständigen Berechnung der Funktion $\Delta V=f(\sqrt{C})$ aus Dilatometerdaten und zum Vergleich derer mit der aus Dichtedaten berechneten Funktion aus den Verdünnungsreihen wurde für die Rechenanlage CDC3300 (Rechenzentrum der FU Berlin) das Usasi-Fortran-Rechenprogramm "LANG" (Betriebssystem Master 2.1) erstellt. Das vollständige Rechenprogramm mit Haupt- und Unterprogrammen sowie allen Daten, wichtigen Zwischenergebnissen, deren Zusammenstellung und dem Resultat befindet sich im Tabellenanhang. Der Verlauf und die wichtigsten Teilschritte werden anschließend, dem Programmverlauf entsprechend, erläutert.

52. Erläuterungen zum Usasi-Fortran-Rechenprogramm

"LANG":

1.) Berechnung der molaren scheinbaren Dilatation

nach Bodansky und Kauzmann:

Durch lineare Kombination der aus Dichtemessungen erhaltenen Verdünnungsreihen der einzelnen Komponenten wird das erweiterte Quadratwurzelgesetz für die hier untersuchte Fällungsreaktion berechnet.

2.) Berechnung der Dilatation eines Meßpunktes:

- a) Die Konstanten des Meßpunktes werden eingelesen und ausgedruckt. Durch Vergleich des ersten mit dem letzten Meßpunkt wird der zu verwendende Kapillardurchmesser DMM bestimmt (s.II,23.). Die Möglichkeit eines linearen Ganges während der Messung ist vorgesehen, wird aber nicht benutzt. Beginnt eine Messung nicht bei Skalastellung Null, so kann dies durch die Steuergröße L2 berücksichtigt werden. Die Steuergröße L3 ermöglicht die Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer Titration durch Berechnung des Schnittpunktes zwischen Reaktions- und Überschußgeraden.
- b) Die Meßdaten einer Titration (x =Skalaeinheiten, y =Meniskus) werden eingelesen und durch sie wird eine Ausgleichskurve 1.Grades gelegt. Ausgleichsrechnungen höheren Grades sowie ein Ausgleich durch ein Polynom in $\sqrt{c}$ für die Meßpunkte wurden mit einem anderen Rechenprogramm durchgerechnet, brachten aber keine Verbesserung der Resultate. Zur Beurteilung

der Güte einer Messung wird die Standardabweichung, die Wurzel aus dem CHI-Quadrat und damit der relative Fehler bestimmt.

- c) Der Äquivalenzpunkt kann entweder experimentell aus dem Schnittpunkt der Reaktions- mit der Überschußgeraden (XP) oder theoretisch aus der Apparatenkonstanten AET (TAEQ) bestimmt werden. Zur Berechnung von ΔV_D wird der theoretische Äquivalenzpunkt TAEQ benutzt, da bei größeren Konzentrationen der praktische Schnittpunkt vom theoretischen etwas abweicht (II,32.)

$$TAEQ = \frac{AET \cdot VMDL \cdot VML}{TLM} (U) .$$

AET = Anzahl der Umdrehungen zur Überführung von

1 ml Lösung von Raum A in den Reaktionsraum B (U/ml)

VMDL= Vorgelegte Milliliter der Lösung B im Reaktionsraum B (ml)

VML = Molarität der vorgelegten Lösung B (Mol/l)

TLM = Molarität der titrierenden Lösung A (Mol/l)

- d) Der dem Volumen ΔV_D proportionale Meniskusausschlag Z ergibt sich aus dem zweiten Koeffizienten XX(2) der Ausgleichsrechnung (siehe a) durch Berücksichtigung der Anstiegskorrektur XXO und Multiplikation mit dem theoretischen Äquivalenzpunkt TAEQ

$$Z = TAEQ \cdot AX = TAEQ \cdot (XX(2) - XXO) . (cm) .$$

- e) Das Volumen GV des Reaktionsraumes B am Äquivalenzpunkt ergibt sich aus dem Nullvolumen VO, dem Volumen V_A der aus dem Raum A eintretenden Lösung A und dem Kolbenstangenvolumen VK1M.

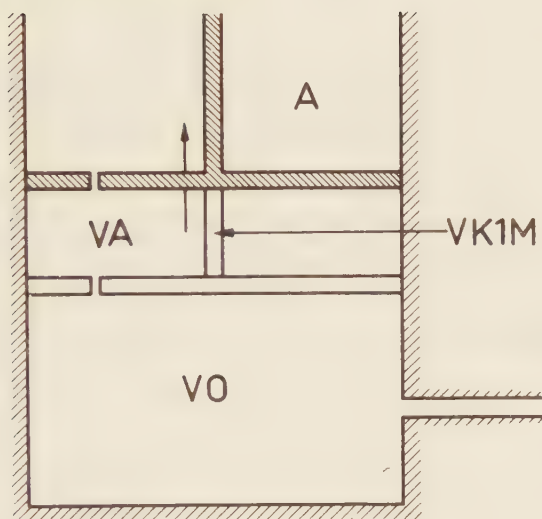


Abb.5: Prinzipielle Darstellung zur Berechnung des
Reaktionsraumvolumens

$$VA = \frac{V_{ML} \cdot V_{MDL}}{T_{LM}} \quad (\text{ml})$$

$$VK1M = (DMM/20)^2 \cdot \pi \cdot XXO \cdot TAEQ \quad (\text{cm}^3)$$

(DMM = Durchmesser der benetzten Kapillaren)

$$GV = VO + VA + VK1M \quad (\text{ml})$$

f) Die Äquivalenzpunktkonzentration CKO berechnet sich zu

$$CKO = \frac{V_{ML} \cdot V_{MDL}}{GV} \quad (\text{Mol/l})$$

g) Das Volumen ΔV_D ergibt sich dann zu

$$\Delta V_D = \frac{Z \cdot (DMM/20)^2 \cdot \pi \cdot 1000}{V_{ML} \cdot V_{MDL}} \quad (\text{ml/Mol})$$

3.) Berechnung der molaren scheinbaren Dilatation:

Bei der Berechnung der Funktion $\Delta V = f(\sqrt{C})$ aus den Verdünnungsreihen der einzelnen Komponenten ^{1,35)} (s. II, 51.) werden nicht nur gleiche Molzahlen der Komponenten A und B am Äquivalenzpunkt wie bei der Berechnung von ΔV_D , sondern auch gleiche Konzentrationen der Ausgangs-

lösungen und die halbe Konzentration des gelösten Reaktionsproduktes verlangt



Die Korrekturgrößen der einzelnen Komponenten werden aus den Verdünnungsreihen $\phi = f(\sqrt{c})$ berechnet (s. Abb. 6).

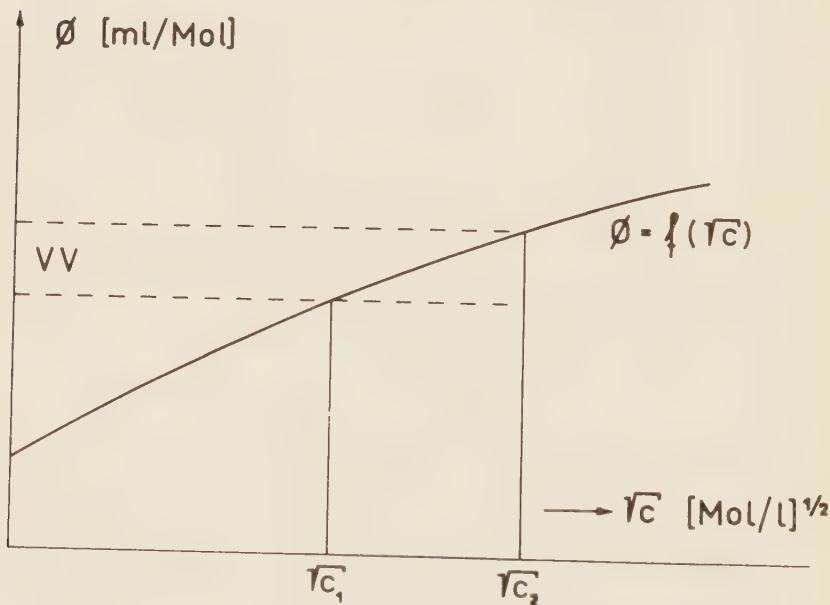


Abb. 6: Prinzipielle Darstellung der Korrektur einer Komponente durch die Funktion $\phi = f(\sqrt{c})$

Wenn c_2 die Konzentration am Äquivalenzpunkt und c_1 die Anfangskonzentration der Komponente ist, so ist ΔV_D um

$$VV = VV(\sqrt{c}_1) - VV(\sqrt{c}_2)$$

zu korrigieren. Die Äquivalenzkonzentration CKO wurde schon in II, 52. berechnet.

a) Für AgNO_3 :

Aus der Anfangskonzentration R_{AgNO_3}

$$R_{\text{AgNO}_3} = \text{VMDL} \cdot \text{VML} / \text{VO}$$

ergibt sich das Anfangsvolumen VVD2 . Da nun

$R_{\text{AgNO}_3} > \text{CKO}_{\text{AgNO}_3}$ ist, hat die Volumenkorrektur VVD einen positiven Wert

$$\text{VVD} = \text{VVD1} - \text{VVD2} .$$

b) Für NaCl :

Die Anfangskonzentration R_{NaCl} ist gleich der Konzentration TLM der verwendeten NaCl -Lösung. Diese ist wie bei a) auch größer als die Anfangskonzentration. Für die Volumenkorrektur VVE der NaCl -Lösung ergibt sich also gleichfalls ein positiver Wert

$$\text{VVE} = \text{VVE1} - \text{VVE2} .$$

c) Für NaNO_3 :

Zu Beginn der Messung liegen nur die Komponenten A und B, AgNO_3 und NaCl , vor, d.h. die Anfangskonzentration der NaNO_3 -Komponente ist null. Die Äquivalenzkonzentration beträgt $\text{CKO}/2$. Mit

$$\lim_{c \rightarrow 0} \phi_{\text{NaNO}_3} = \phi_{\text{NaNO}_3}^0$$

ergibt sich für die Volumenkorrektur VVH der NaNO_3 -Lösung ein negativer Wert

$$\text{VVH} = \phi_{\text{NaNO}_3}^0 - \text{VVH2} .$$

d) Für AgCl :

Eine Berücksichtigung des gelösten AgCl wird nicht durchgeführt, da diese in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-5} \text{ ml/Mol}$ liegt.

Unter Berücksichtigung der Korrekturen a-c ergibt sich dann das tatsächliche scheinbare molare Volumen $VREA = \Delta V$ zu

$$\Delta V = VREA = \Delta V_D + VVD + VVE + VVH .$$

4.) Bestimmung der Koeffizienten eines Quadratwurzelgesetzes für Fällungsreaktionen:

Bestimmt man aus den Titrationen die molare Dilatation für die jeweilige Äquivalenzkonzentration c , dann sollen sich diese Daten nach O.Redlich durch das Polynom

$$y = A + B\sqrt{x} + Cx$$

darstellen lassen. Daher werden für die berechneten Dilatationen Ausgleichsrechnungen für $\Delta V_D = f(\sqrt{c})$ und $\Delta V = f(\sqrt{c})$ durchgeführt. Außerdem besteht die Möglichkeit, dem angesetzten Polynom den zweiten Koeffizienten ("Grenzanstieg") vorzugeben.

Der Wert des festgelegten zweiten Koeffizienten ergibt sich aus der linearen Kombination der Verdünnungsreihen (s.I,6.). Für die Verdünnungsreihen $\phi = \phi^0 + k\sqrt{c} + bc$ 1-1wertiger Elektrolyte berechnet sich nach O.Redlich u. P.Rosenfeld (s.I,2.) für 25°C der theoretische Grenzanstieg k zu

$$k = 1.868 \text{ cm}^3 \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-3/2} \text{ 29,9) } .$$

Kombiniert man nun die Grenzanstiege k für die einzelnen Komponenten unter Berücksichtigung der Konzentrationshalbierung der Komponente nach der Mischung (s.I,6.), dann folgt für die untersuchte Reaktion der Grenzanstieg K

$$K = -2.415 \text{ cm}^3 \text{l}^{1/2} \text{Mol}^{-3/2} ,$$

sodaß nun das Quadratwurzelgesetz für Fällungsreaktionen dargestellt werden kann durch

$$\Delta V = \Delta V^0 + K\sqrt{c} + Bc.$$

Die Konzentration c bezieht sich auf die Lösung vor der Mischung.

Am Ende des Programms befindet sich noch eine Zusammenstellung aller Volumina der einzelnen Messungen in der Reihenfolge:

VBER = scheinbare molare Dilatation aus Dichtedaten

VREA = scheinbare molare Dilatation aus Dilatometerdaten

AGNO₃ = Korrekturvolumina der AgNO₃-Komponente

NACL = Korrekturvolumina der NaCl-Komponente

NANO₃ = Korrekturvolumina der NaNO₃-Komponente

AGCL = Molvolumen von ausgefälltem AgCl

V = molare Dilatation ohne Korrekturvolumina, sowie das Diagramm $\Delta V = f(\sqrt{c})$ der scheinbaren molaren Dilatation a) * aus Dichteangaben und b) + aus Dilatometerdaten.

6. Diskussion der Dilatometerdaten

Die mittlere Standardabweichung SAW mit einem Wert von ~0.2% für eine einzelne Messung ist durchaus zufriedenstellend. Betrachtet man die nicht korrigierten Dilatationen ΔV_D , so zeigt schon die Schwankungsbreite der Volumina, daß unbedingt Korrekturen notwendig sind. Sie ergeben sich auch schon zwangsläufig aus der angesetzten linearen Kombination nach A. Bodansky u. W. Kauzmann¹⁾. Die Volumina VREA (nach der Korrektur)

bestätigen das. Die durchgeführte Ausgleichsrechnung 2.Grades ergibt bei einer mittleren SAW von 1.00% - aber ohne festgelegtem Grenzanstieg K - die Beziehung

$$\Delta V = 8.34 - 3.25\sqrt{c} + 0.96c .$$

Wie im nächsten Abschnitt (II,7.) näher ausgeführt wird, zeichnet sich der 2.Koeffizient durch seine Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Schwankungen in den Meßdaten aus. Gibt man nun den Grenzanstieg K vor, so erhält man die Beziehung

$$\Delta V = 8.18 - 2.415\sqrt{c} - 0.29c$$

mit der mittleren Standardabweichung SAW = 1.04%.

Der geringfügige Unterschied von 0.04% der SAW, wobei der kleinere ΔV^0 -Wert noch vergrößernd wirkt, rechtfertigt durchaus die Festlegung des zweiten Koeffizienten.

7. Verdünnungsreihen aus Dilatometerdaten

Bei den bisher vorliegenden Dilatometermessungen werden jeweils zwei binäre Lösungen zur Bestimmung der Volumenänderung einer chemischen Reaktion vermischt. Verwendet man statt einer der beiden binären Lösungen reines Lösungsmittel, d.h. Wasser, so kann man die Volumenänderung der beiden Vorgänge a) Verdünnung einer Lösung bei Vorlage Lösung und Titration mit Wasser und b) Konzentrierung einer Lösung bei Vorlage Wasser und Titration mit einer Lösung kontinuierlich verfolgen. Es läßt sich hierbei also prinzipiell durch eine einzige Messung die gesamte Verdünnungsreihe einer

binären Lösung bestimmen. Dieser Vorteil hat aber einen meßtechnischen bzw. auswertungsmäßigen Nachteil, da eine geringfügige Abweichung von der Nullpunktkonstanz im Verlauf der Messung zu verfälschenden Ergebnissen führt. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Problem nach A. Bodansky u. W. Kauzmann ¹⁾ auf zwei Koeffizienten ("Linearisierung") zu reduzieren: Verdünnt man eine Lösung der Konzentration c_1 auf c_2 , so läßt sich die Änderung des scheinbaren Molvolumens $\Delta\varnothing$ ausdrücken durch

$$\Delta\varnothing = k(\sqrt{c_2} - \sqrt{c_1}) + b(c_2 - c_1) .$$

Definiert man $\Delta\sqrt{c} = \sqrt{c_2} - \sqrt{c_1}$ und $(\sqrt{c})_{av} = 1/2(\sqrt{c_2} + \sqrt{c_1})$, so erhält man

$$\frac{\Delta\varnothing}{\Delta\sqrt{c}} = k + 2b(\sqrt{c})_{av} .$$

Der Anstieg dieser linearen Funktion entspricht also rechnerisch dem doppelten Koeffizienten b der Verdünnungsreihe und der Absolutwert dem Grenzanstieg k .

Auswertungsversuche nach Methode a) zeigen aber, daß sich bei der Annahme, der Nullpunkt - als Bezugspunkt dieser Auswertung - schwanke um 0.4%, für k eine Schwankung von 1.0 bis 3.3 ergibt. Der Versuch, den Nullpunkt über ein Variationprogramm zu extrapolieren, brachte nur unwesentliche Verbesserungen.

Gleichzeitig ergab sich aus der Auswertung der experimentellen Daten, daß die Koeffizienten k und b aus dem Quadratwurzelgesetz und der "Linearisierung" nicht übereinstimmen. Dieser läßt sich durch die Annahme eines Ganges (hervorgerufen durch relative Nichtkonstanz vom

Nullpunkt, Temperatur usw.) beseitigen.

Die für die Korrektur notwendigen Verdünnungsreihen lassen sich aber nicht nur durch die hier vorgeschlagene Dilatometermethode, sondern auch aus Dichtemessungen gewinnen. Zur Verifizierung der Anwendbarkeit von Dilatometermessungen zur Absolutbestimmung von Volumenänderungen ist aber die zweite Methode vorzuziehen und soll daher im Folgenden beschrieben werden.

III. Dichtemessungen

Die Dichten wurden mit der digitalen Dichtemess-einrichtung der Firma Dr. Virus KG, Bonn, bestimmt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Präzisionsmessungen bei einem Präparatvolumen von 0.6 cm^3 mit einer Messgenauigkeit von 10^{-6} g/cm^3 durchzuführen ²⁴⁾.

1. Messprinzip

Ein genau definiertes Volumen der Lösung nimmt an der ungedämpften Schwingung eines Biegeschwingers teil, dessen Eigenfrequenz dadurch verändert wird. Hierzu muß die Resonanzfrequenz des Schwingers im leeren und gefüllten Zustand der Zelle genau gemessen werden. Die Eigenfrequenz f eines solchen Schwingungsgebildes folgt der Beziehung

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}},$$

wobei c die Federkonstante und m die Masse des Schwingungsgebildes ist. m setzt sich additiv aus der Leermasse des Schwingers m_0 und dem Anteil des Messmediums $d \cdot V$ zusammen, wobei V das an der Schwingung teilnehmende Volumen bedeutet ^{38,24)}:

Für die Dichte d ergibt sich die Beziehung

$$d = AT^2 - B,$$

wobei A und B Apparatkonstanten und T die Schwingungsdauer ($T = 1/f$) ist. Die Schwingungsdauer T wird mit Hilfe einer hochfrequenten Quarzuhr mit siebenstelliger digitaler Anzeige bestimmt. Die Konstante B lässt sich bei Dichtedifferenzmessungen eliminieren

$$T_1^2 - T_2^2 = A(d_1 - d_2),$$

während die Apparatkonstante A durch Eichmessungen von Medien bekannter Dichte bestimmt wird. Die Dichte von doppelt destilliertem Wasser und trockener Luft (mit P_2O_5 getrocknet) kann für $25^{\circ}C$ als genügend genau bekannt gelten ^{23,57)} und wurde somit zur Bestimmung der Apparatkonstanten A benutzt.

2. Durchführung der Messung

Die Lösungen zur Dichtemessungen wurden durch Einwiegen hergestellt, wobei das Gewicht des Meßkolbens KG, Kolben mit Substanz GKS und Kolben mit Substanz und bidestilliertem Wasser GKSW auf einer Halbmikrowaage jeweils fünfmal gemessen und dann gemittelt wurde.

Der Messraum wurde vor einer Messung jeweils zehnmal mit der Lösung gespült und die Schwingungsdauer T sooft bestimmt, bis die siebenstellige Digitalanzeige in der letzten Stelle nach fünfmaliger Messung nur noch um ± 1 differierte, d.h. bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte. Ein Vergleich der ermittelten Apparatkonstanten A zeigte, daß diese über einen längeren Zeitraum nicht genügend genau konstant bleibt. Daher wurde sie für jeden Messtag neu gemessen. Kontrollmessungen stimmen bis auf die sechste Stelle nach dem Komma mit Pyknometermessungen ⁺⁾ überein.

3. Auswertung der Messung

Zur Vereinfachung wurde die Auswertung mit zwei Fortranprogrammen vorgenommen, und zwar

a) mit dem Rechenprogramm LAN6 zur Berechnung der Kon-

⁺⁾ Privatmitteilung D. Leonold, Institut für anorg. Chemie

zentration der Apparatkonstanten A und der Dichte D, bezogen auf die Dichte von Wasser bei 25°C, und
b) dem Rechenprogramm LAN2 zur Umrechnung der Molalität CML in die Molarität CMR, der Berechnung des scheinbaren Molvolumens ϕ und der Funktion $\phi=f(\sqrt{C})$. Dieses Programm wurde auch zum Nachrechnen von Literaturangaben benutzt (s.III,4.).

31. Berechnung der Dichte und der Molalität (Rechenprogramm LAN6); Hierbei bedeutet:

KG,GKS,GKSW,A = (siehe III,2.)

D,DW,DL = Dichte der Lösung, des Wassers bei 25°C und der Luft bei dem jeweiligen Luftdruck (g/cm^3)

TS,TW,TL = "Schwingungsdauer" der Lösung, des Wassers und der Luft

GM = Molekulargewicht der Substanz

CML = Molalität der Lösung (Mol/1000g Lösungsmittel)

Die Berechnung erfolgt dann nach folgenden Formeln:

a) Apparatkonstante A:

$$A = \frac{TL^2 - TW^2}{DL - DW}$$

b) Dichte D:

$$D = DW - \frac{TW^2 - TS^2}{A}$$

c) Molalität CML:

$$CML = \frac{(GKS - GK) \cdot 1000}{GM(GKSW - GKS)}$$

32. Berechnung der Funktion $\phi=F(\sqrt{C})$

Hierbei bedeutet:

D,DW,GM,CML = (siehe III,31.)

CMR = Konzentration (Mol/l)

$\emptyset$ = scheinbares Molvolumen

a) Umrechnung von Molalität in Molarität ¹⁰⁾

$$CMR = \frac{D \cdot CML}{1 + CML \cdot GM / 1000}$$

b) Berechnung des scheinbaren Molvolumen $\emptyset$

Für eine binäre Lösung (m_1 =Masse des Lösungsmittels, m_2 =Masse des gelösten Stoffes, v_1 =Molvolumen des Lösungsmittels, VS =scheinbares spezifisches Volumen des gelösten Stoffes) gilt für das Gesamtvolumen VGS

$$VGS = m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot VS$$

Bei Umformung und unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen scheinbarem spezifischem Volumen und scheinbarem Molvolumen

$$\emptyset = VS \cdot GM ,$$

folgt für das scheinbare Molvolumen $\emptyset$

$$\emptyset = \frac{DW - D + (CMR \cdot GM / 1000)}{(CMR \cdot GM / 1000)} \quad .$$

c) Berechnung der Funktion $\emptyset=f(\sqrt{c})$

Mit Hilfe der Unterprogramme V9CMARF, W2AUSPOL und W3LIGLEI wird eine Ausgleichsrechnung 2. Grades bestimmt, wobei nach O.Redlich der zweite Koeffizient $k=1,868$ ²⁹⁾ gesetzt wird. Die Unterprogramme V5RAFEHL und V8MAFREM berechnen den absoluten und relativen Fehler des einzelnen Messpunktes sowie die Standardabweichung der Ausgleichsrechnung (CHI-Quadrat, Wurzel aus dem CHI-Quadrat).

4. Auswertung der Dichtemessungen

41. NaCl:

Natriumchlorid ist eine der Substanzen, mit der das von O.Redlich ³⁶⁾ abgeleitete Quadratwurzelgesetz hoch verdünnter Lösungen

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^0 + k \sqrt{c}$$

zuerst experimentell ¹²⁾ überprüft wurde. Diese Substanz ist auch sehr gut geeignet, da es nur eine geringe Abweichung vom theoretischen Grenzanstieg für 1-1 Elektrolyte zeigt. Bis heute sind von vielen Autoren Dichtemessungen von NaCl bei 25°C ^{25,22,50,42,11,9,28)} durchgeführt worden. F.Millero ²⁸⁾ bringt eine Übersicht der scheinbaren Molvolumina bei unendlicher Verdünnung ($\phi_{\text{NaCl}}^0 = 16,61-16,67 \text{ ml/Mol}$), bestimmt aus den Angaben obiger Autoren.

Literaturangaben über den dritten Koeffizienten b gibt es weniger.

	b(ml l/Mol)	
1940 H.E.Wirth ⁵⁰⁾	0.052	mit k=2,010
1968 L.A.Dunn ⁹⁾	0.018	ohne Dichteangaben
1970 F.Millero ²⁸⁾	0.048	mit k=1.868

Daher wurden die neuesten, nicht in Bezug auf den Koeffizienten b ausgewerteten Dichtedaten von F.Vaslow zur zusätzlichen Berechnung von b benutzt.

1966 F.Vaslow ⁴²⁾	0.055	berechnet mit LAN2
------------------------------	-------	--------------------

Die experimentellen Dichten der NaCl-Lösung bei 25°C im Konzentrationsbereich von c=0,025-2,2 Mol/l findet man im Anhang (Tab.III). Für die Konzentrationsabhän-

gigkeit des scheinbaren Molvolumens ϕ_{NaCl} berechnet sich mit dem Fortranprogramm LAN2

$$\phi_{\text{NaCl}} = 16.66_4 + 1.868\sqrt{c} + 0.058_6 c$$

bei einer Standardabweichung von 0,2%.

Der Vergleich mit den Literaturangaben zeigt eine gute Übereinstimmung.

42. AgNO_3 :

Die experimentellen Dichten der Silbernitrat-Lösung bei 25°C für den Konzentrationsbereich von 0,005-2,1 Mol/l findet man im Anhang Tab.IV. Für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens ϕ_{AgNO_3} ergibt sich mit LAN2

$$\phi_{\text{AgNO}_3} = 28.68_4 + 1.868\sqrt{c} + 0.32_4 c ,$$

mit einer Standardabweichung von 0,40%.

L.G.Longworth ²⁶⁾ fand 1935 für das partielle Molvolumen $\bar{V}_{\text{AgNO}_3}$ die Beziehung

$$\bar{V}_{\text{AgNO}_3} = 28.78 + 2.46\sqrt{m} ,$$

die leider ohne die dazugehörenden Dichteangaben veröffentlicht wurde.

Von G.Jones u. J.H.Colvin ²¹⁾, A.N.Campbell u. K.P. Singh ⁴⁾ und A.N.Campbell u. R.J.Friesen ³⁾ sind ebenfalls Dichtemessungen durchgeführt worden. Die Auswertung dieser Daten mit LAN2 ergibt unter Verwendung des theoretischen Grenzanstieges k folgende scheinbare Molvolumina bei unendlicher Verdünnung.

	ϕ^0 (ml/Mol)	SAW(%)	Meßbereich
G.Jones, J.H.Colvin (1940) ⁴⁾	24.6	6.6	0.002-5.00
A.N.Campbell, K.P.Singh (1959)	29.36	0.4	0.1-8.74
A.N.Campbell, R.J.Friesen (1959)	29.01	2.0	0.01-1.0

Berechnet man das scheinbare Molvolumen ϕ^0 aus den konventionellen partiellen Molvolumina der Ionen ²⁹⁾

$$\bar{V}^0 = \bar{V}_{\text{con Ag}^+}^0 + \bar{V}_{\text{con NO}_3^-}^0 ,$$

so ergibt sich

$$\phi_{\text{AgNO}_3}^0 = -0,7 + 29.00 = 28,3 \text{ ml/Mol} .$$

Der scheinbaren guten Übereinstimmung mit dem von B.R.Owen u. S.R.Brinkley ³¹⁾ berechneten Wert darf aber kein Gewicht beigemessen werden, da beide von den gleichen Meßdaten (L.G.Longsworth ²⁶⁾ u. G.Jones u. J.J.Colvin (siehe +)) ausgegangen sind.

Es zeigt sich also, daß es für die oben angegebene Funktion $\phi_{\text{AgNO}_3} = f(\sqrt{c})$ keine geeigneten Literaturangaben - wie Natriumchlorid - gibt.

43. NaNO_3 :

Dichtemessungen von Natriumnitrat bei 25°C sind bisher nur von J.N.Pearce u. H.Hopson ³³⁾ u. C.Drucker ⁶⁾ veröffentlicht worden. E.Zen ⁵⁶⁾ - ohne Angabe der Dichtedaten - gibt für $\phi_{\text{NaNO}_3}^0 = 27.8 \text{ ml/Mol}$ an. Bei C.Drucker wurden die verwendeten Lösungen aus Verdünnungsreihen hergestellt. Mit dem Programm LAN2 ergeben sich aus

+)B.B.Owen u. St.R.Brinkley ³¹⁾ berechneten aus den Daten von G.Jones u. J.H.Colvin einen ϕ^0 -Wert von 28.01ml/Mol. Anscheinend wurden hier aber die Messungen

den obigen Dichteangaben folgende Werte.

	$\varnothing^0$	b	Messber.	SAW (%)
J.N.Pearce, H.Hopson (1937)	27,84	0,362	0,1-2,3	0,22
C.Drucker (1940)	27,73	1,33	0,014-0,35	0,56

Berechnet man das scheinbare Molvolumen $\varnothing^0$ aus den konventionellen partiellen Molvolumina der Ionen ²⁹⁾,

so erhält man

$$\begin{aligned}\varnothing_{\text{NaNO}_3}^0 &= \bar{V}_{\text{con Na}^+}^0 + \bar{V}_{\text{con NO}_3^-}^0 = -1,21 + 29,00 \\ &= 27,79 \text{ ml/Mol}\end{aligned}$$

Die im Zuge dieser Arbeit ermittelten Dichten der NaNO_3 -Lösungen bei 25°C im Konzentrationsbereich von $c=0,025-2,2$ Mol/ml ergeben sich die Beziehung

$$\varnothing_{\text{NaNO}_3} = 28,19 + 1,868\sqrt{c} + 0,22c$$

bei einer Standardabweichung von 0,31%.

Die Untersuchung des NIR-Spektrums von NaNO_3 nach zweifacher Umkristallisation aus bidestilliertem Wasser von pa- NaNO_3 und auch von durch Neutralisation von NaOH mit HNO_3 hergestelltem NaNO_3 im Bereich $1,5-2,5\mu$, gemessen in Remission mittels Ulbricht-Kugel im Beckmann DK-2 Spektralphotometer, ergab eine Anzahl von Banden, die auf Verunreinigung des verwendeten NaNO_3 schließen läßt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um NO_2^- , das bei der Trocknung (analog aller verwendeten Substanzen) durch Zersetzung von NaNO_3 entsteht. Zur weiteren Berechnung wurde daher die aus den Dichtedaten von J.N.Pearce u. H.Hopson ³³⁾ berechnete Beziehung

$$\varnothing_{\text{NaNO}_3} = 27,839 + 1,868\sqrt{c} + 0,362 c$$

verwendet, da

- 1.) das scheinbare Molvolumen ϕ^0 am besten mit den aus den konventionellen partiellen Molvolumina der einzelnen Ionen berechneten übereinstimmt,
- 2.) diese Messung die geringste Standardabweichung hat,
- 3.) der Wert des Koeffizienten b in derselben Größenordnung wie der aus den experimentellen Dichten gefundene liegt, und
- 4.) eine Verunreinigung der verwendeten Substanz, wofür die Verschiebung des ϕ^0 -Wertes spricht, nicht auszuschließen ist.

44. Molvolumen von AgCl:

Das Molvolumen von festem AgCl V_{AgCl} berechnet sich zu

$$V_{\text{AgCl}} = \frac{GM}{D} = 25.756 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

mit der pyknometrisch bei 25°C bestimmten Dichte

$D=5.5650 \text{ g/cm}^3$ ($D=5.645$ bis 5.5655 g/cm^3)¹⁾.

Nach G.H.Wallace u. J.E.Willard ⁴⁴⁾ erhält frisch gefälltes AgCl bis 1% H₂O und nach G.F.Hüttig u. E.Menzel ¹⁸⁾ kann ein AgCl-Niederschlag bis zu 0.028 Gew.% NaCl enthalten. Dies zeigt auch der Unterschied der aus Gitterkonstanten berechnete Wert $D=5.5667 \text{ g/cm}^3$ ²⁾.

5. Berechnung der Dilatation der Fällungsreaktion aus den Verdünnungsreihen

Zur Berechnung der scheinbaren molaren Dilatation der Fällungsreaktion $\text{AgNO}_3(c) + \text{NaCl}(c) \rightarrow \text{NaNO}_3(c/2) + \text{AgCl}$

¹⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 61, B 1, S. 381 (1971)

nach A.Bodansky u. W.Kauzmann bei 25°C aus den Verdünnungsreihen der einzelnen Komponenten und dem Molvolumen der festen Phase $V_{\text{AgCl}} = 25.756 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ werden folgende Gleichungen benutzt:

$$\text{NaCl} \quad \phi = 16.664 + 1.868\sqrt{c} + 0.0586c \quad \text{SAW} = 0.2\%$$

$$\text{AgNO}_3 \quad \phi = 28.684 + 1.868\sqrt{c} + 0.324 c \quad \text{SAW} = 0.4\%$$

$$\text{NaNO}_3 \quad \phi = 27.839 + 1.868\sqrt{c} + 0.362 c \quad \text{SAW} = 0.2\%$$

Für obige Fällungsreaktion bzw. für die Bildung von Silberchlorid aus den Komponenten ergibt sich dann

$$\Delta V_{\text{AgCl}} = 8.247 - 2.415\sqrt{c} - 0.20_1 c \quad \text{SAW}/3 = 0.3\% .$$

Diese lineare Kombination entspricht der Berechnung des wechselwirkungsfreien Term $\phi_{\text{Ges}}^{\text{id}}$ im Youngschen Mischungsgesetz (2.I,3.).

IV. Vergleich und Diskussion der aus Dichte- und Dilatometerdaten erhaltenen Ergebnisse

Für die untersuchte Fällungsreaktion, d.h. Bildung von Silberchlorid nach $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$, wurden für die Konzentrationsabhängigkeit ($c = 0.04 - 0.4 \text{ Mol/l}$) der scheinbaren molaren Dilatation folgende Beziehungen (Quadratwurzelgesetze) erhalten:

- a) Durch lineare Kombination der aus Dichtemessungen erhaltenen Verdünnungsreihen mit einem gemittelten SAW von 0.3%

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^a = 8.247 - 2.415\sqrt{c} - 0.201c ;$$

- b) durch Dilatometermessungen mit einer SAW von 1.0%

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^b = 8.18 - 2.415\sqrt{c} - 0.29 c .$$

Für die scheinbare molare Dilatation bei unendlicher Verdünnung ΔV_{AgCl}^0 ergibt sich daraus

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^{oa} = (8.25 \pm 0.025) \text{ ml/Formelumsatz}$$

und

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^{ob} = (8.18 \pm 0.08) \text{ ml/Formelumsatz} ,$$

d.h. die aus der Theorie folgende unbedingte Additivität der Molvolumina bei unendlicher Verdünnung ist gegeben. Die Angabe von

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^{\bar{0}} = (8.22 \pm 0.5\%) \text{ ml/Formelumsatz}$$

als Mittelwert ist damit gerechtfertigt. Die erhaltenen Quadratwurzelgesetze für a) und b) sowie die zu b) zugehörigen Dilatometer volumina (s. Tabellenanhang) sind in Abb. 7 graphisch dargestellt worden.

Die lineare Kombination nach a) entspricht dem "idealen"

Term $\phi_{\text{Ges}}^{\text{id}}$ des Youngschen Mischungsgesetzes, da hierbei die bei der Mischung auftretende Restwechselwirkung nicht berücksichtigt wird, während die

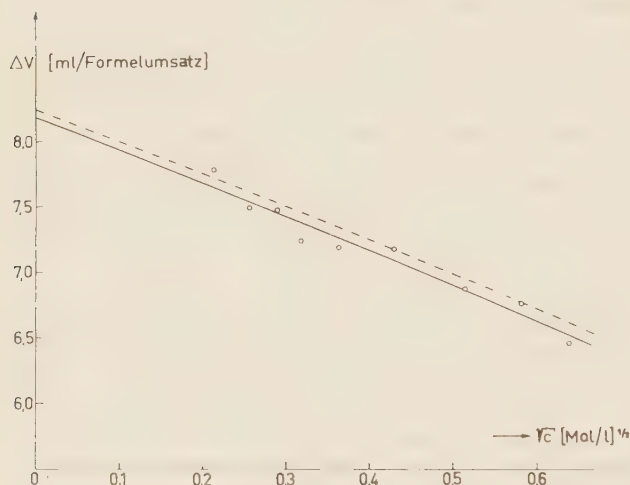


Abb.7: Darstellung des Quadratwurzelgesetzes für die Fällungsreaktion $\text{AgNO}_3(c) + \text{NaCl}(c) \rightarrow \text{NaNO}_3(c/2) + \text{AgCl}$. $\circ$ Dilatometer volumina, — Ausgleichsfunktion der Dilatometerdaten, --- Ausgleichsfunktion der Dichtedaten.

experimentelle Kurve b) diese beinhaltet. Beim Vergleich der beiden Kurven zeigt sich, daß abgesehen von einer geringen Parallelverschiebung - die innerhalb der Fehlerbreite liegt - eine sehr geringe negative Abweichung in Richtung kleinerer Volumina vorliegt. Für den hier untersuchten Konzentrationsbereich von $c < 1.0 \text{ M}$ (höhere Konzentrationen konnten aus experimentellen Gründen nicht vermessen werden) liegt

also für die Mischung praktisch ideales Verhalten vor und rechtfertigt die Anwendbarkeit der linearen Kombination. Eine ähnliche geringe Abweichung z.B. von nur - 0.03 ml/Mol fanden H.E.Wirth et al.⁵²⁾ für die Mischung von 1.0 m NaCl mit 1.0 m HCl. Auch bei anderen vergleichbaren Mischungen sind die Abweichungen nicht viel größer^{52,54,53)}. Diese treten erst bei viel größeren Konzentrationen (c=4m) auf.

Benutzt man zur linearen Kombination die von F.Millero (s.III,41.) angegebene Beziehung für NaCl

$$\phi_{\text{NaCl}} = 16.624 + 1.868\sqrt{c} + 0.048c$$

so erhält man

$$\Delta V_{\text{Millero}} = 8.287 - 2.415\sqrt{c} - 0.1905c$$

Es ergibt sich also ein größerer Unterschied sowohl im ΔV^0 -Wert wie im B-Term. Ein prinzipieller Unterschied im Ergebnis zeigt sich aber nicht.

Wie schon in III,42. näher ausgeführt wurde, liegen für die Verdünnungsreihen von AgNO_3 sowie dem Ionen-
volumen $\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^0$ des Silberions nur ungenügende Literaturangaben vor. Unter Verwendung der konventionellen Ionenmolvolumina bei 25°C²⁹⁾ für das Natrium-, Chlorid- und Nitration $\bar{V}_{\text{con Na}^+}^0 = -1.21$, $\bar{V}_{\text{con Cl}^-}^0 = 17.83$ und $\bar{V}_{\text{con NO}_3^-}^0 = 29.00$ ml/Mol, berechnet sich anstatt des angegebenen $\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^0 = -0.7$ ml/Mol

a) aus der durch Dichtemessungen erhaltenen Verdünnungsreihe für Silbernitrat

$$\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^{\text{oa}} = 28.68 - 29.00 = -0.32 \text{ ml/Mol}$$

b) aus der linearen Kombination der Verdünnungsreihen

$$\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^{\text{ob}} = 18.25 - 17.83 = -0.42 \text{ ml/Mol} ,$$

c) aus den dilatometrischen Messungen

$$\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^{\text{oc}} = 18.18 - 17.83 = -0.35 \text{ ml/Mol} .$$

Während sich aus den für NaCl und NaNO₃ verwendeten Verdünnungsreihen für die einzelnen Ionen nur Unterschiede im Ionenvolumen von 0.04 und 0.05 ml/Mol ergeben - die sich bei der durchgeführten linearen Kombination ausgleichen-, so ist der Unterschied zum oben angegebenen konventionellen Silberionenvolumen beträchtlich; doch zeigt die Angabe von nur einer Stelle nach dem Komma die Unsicherheit dieses Wertes. Als Wert für das Silberionenmolvolumen ist somit

$$\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^{\text{o}} = -0.36 \text{ ml/Mol}$$

durchaus gerechtfertigt.

Es zeigt sich also, daß die Dilatometrie bzw. die dilatometrische Titration nicht nur zur Indikation, sondern darüber hinaus

- zur quantitativen Bestimmung der Volumenänderung chemischer Reaktionen
- als zusätzliche Methode zur Bestimmung von Ionen-volumina
- zur Darstellung der Größe der Wechselwirkung von Ionen in Mischungen, und
- zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Dilatation in Form des Quadrat-wurzelgesetzes, dessen Anwendbarkeit auf chemische

Reaktionen hier zum ersten Mal experimentell bestätigt wurde,
verwendet werden kann.

V. Zusammenfassung

Für die Fällungsreaktion $\text{AgNO}_3(c) + \text{NaCl}(c) \rightarrow \text{NaNO}_3(c/2) + \text{AgCl}$ bzw. für die Bildung von Silberchlorid nach $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ wurde die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren molaren Dilatation pro Formelumsatz (bei 25°C) nach zwei Methoden bestimmt.

Mit Hilfe der "Dilatometrischen Titration", die den kontinuierlichen Verlauf der Volumenänderung einer chemischen Reaktion zu verfolgen gestattet, wurden die Endpunkte der Fällungsreaktion bei verschiedenen Konzentrationen ($c = 0.04 - 0.4 \text{ Mol/l}$) bestimmt.

Berechnet man für die scheinbare molare Volumenänderung (nach Korrektur) ein Ausgleichspolynom in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Äquivalenzpunktkonzentration und legt den zweiten Koeffizienten fest, so erhält man für die scheinbare molare Dilatation die Beziehung

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^b = 8.18 - 2.415\sqrt{c} - 0.29c \quad \text{SAW} = 1.0\%$$

Hierbei wird die Volumenänderung einer realen Mischung beschrieben.

Kombiniert man - wie A. Bodansky u. W. Kauzmann vorschlugen - "linear" die durch Dichtemessungen bestimmten erweiterten Quadratwurzelgesetze (mit theoretisch festgelegtem zweiten Koeffizienten) der einzelnen Komponenten

$$\text{NaCl} \quad \varnothing = 16.664 + 1.868\sqrt{c} + 0.0586c \quad \text{SAW} = 0.2\%$$

$$\text{AgNO}_3 \quad \varnothing = 28.684 + 1.868\sqrt{c} + 0.324c \quad \text{SAW} = 0.4\%$$

$$\text{NaNO}_3 \quad \varnothing = 27.839 + 1.868\sqrt{c} + 0.362c \quad \text{SAW} = 0.2\%$$

und das Molvolumen der festen Phase $V_{\text{AgCl}} = 25.756 \text{ cm}^3/\text{Mol}$,
so ergibt sich für die scheinbare molare Dilatation

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^a = 8.247 - 2.415V - 0.201c \quad \text{SAW} = 0.3\% .$$

Hierbei wird "ideales Verhalten" beim Mischen binärer
Lösungen vorausgesetzt.

Für die scheinbare molare Dilatation bei unendlicher
Verdünnung ergibt sich somit

$$\Delta V_{\text{AgCl}}^o = (8.22 \pm 0.5\%) \text{ ml/Formelumsatz} .$$

Vergleicht man die beiden erhaltenen Beziehungen,
dann zeigt sich, daß für den untersuchten Konzentra-
tionsbereich die Volumenänderung durch die "lineare
Kombination" annähernd beschrieben werden kann; die
"Restwechselwirkung" ist also relativ gering. Damit
konnte zum ersten Mal experimentell die Anwendbarkeit
eines Quadratwurzelgesetzes auf die Konzentrations-
abhängigkeit der Volumenänderung und damit gleich-
zeitig die Verwendbarkeit der "linearen Kombination"
bestätigt werden.

Außerdem konnte gezeigt werden, daß das in der Lite-
ratur benutzte konventionelle Ionenmolvolumen des
 Ag^+ (-0.7 ml/Mol) viel zu groß ist. Für $\bar{V}_{\text{con}}^o$ ergibt sich

$$\bar{V}_{\text{con Ag}^+}^o = -0.36 \text{ ml/Mol} .$$

Weiterhin wurde die analytische Bestimmung von Sil-
berionen mit Natriumchlorid mit Hilfe der dilatome-
trisch indizierten Titration untersucht und ihre An-
wendbarkeit gezeigt.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit selbster-
stellten USASI-FORTRAN-Programmen.

VI. Literaturverzeichnis

- 1 Bodansky A., Kauzmann W.: J.Phys.Chem. 66, 177 (1962)
- 2 Berry C.R.: Phys.Rev. 2 97, 676 (1955)
- 3 Campbell A.N., Friesen R.J.: Can.J.Chem. 37, 1288 (1959)
- 4 Campbell A.N., Singh K.P.: ibid 37, 1259 (1959)
- 5 Curthoys G., Mathieson J.G.: Trans.Farad.Soc. 66, 43 (1970)
- 6 Drucker C.: Arkiv.Kemi.Mineralog.Geol. A14, Nr.15, 1 (1940)
- 7 Dunn L.A.: Trans.Farad.Soc. 62, 2348 (1966)
- 8 Dunn L.A.: ibid 64, 1898 (1968)
- 9 Dunn L.A.: ibid 64, 2951 (1968)
- 10 Einf. in d. chem. Thermodynamik, G.Kortüm, 4 Aufl.,
S.30 (1963)
- 11 Franks F., Smith H.T.: Trans.Farad.Soc. 63, 2586 (1967)
- 12 Geffken W.: Z.physik.Chem. A 155, 1 (1931)
- 13 Gegner E.: Dissertation, Freie Universität Berlin (1966)
- 14 Hallstein H.: ibid (1971)
- 15 Handbuch der analyt.Chemie, Bd. Ib (1967)
- 16 Handbook of Chem.a.Phys., 49Edth (1968-69)
- 17 Hepler L.G.: J.Phys.Chem. 61, 1426 (1957)
- 18 Hüttig G.F., Menzel E.: Z.Anal.Chem. 68, 343 (1926)
- 19 Jahr K.F., Gegner E., Wiese G., Fuchs J.: Angew.Chem.
78, 304 (1966)
- 20 Jahr K.F., Wiese G., Uttech R.: Z.Anal.Chem. 241, 110 (1968)
- 21 Jones G., Colvin J.H.: J.Am.Chem.Soc. 62, 338 (1940)
- 22 Jones G., Christian S.M.: ibid 59, 484 (1937)
- 23 Kell G.S.: J.Chem.Eng.Data 12, 66 (1967)
- 24 Kratky O., Leopold H., Stabinger H.: Z.angew.Phys.
27, 273 (1969)

- 25 Kruis A.: Z.phys.Chem. B 34, 1 (1936)
- 26 Longsworth L.G.: J.Am.Chem.Soc. 57, 1185 (1935)
- 27 Masson D.O.: Phil.Mag. 8, 218 (1929)
- 28 Millero F.J.: J.Phys.Chem. 74, 356 (1970)
- 29 Millero F.J.: Chem.Rev. 71, 147 (1971)
- 30 Nemethy G., Scheraga H.A.: J.Chem.Phys. 36, 3382 (1962)
- 31 Owen B.B., Brinkley S.R.: Chem.Rev. 29, 461 (1941)
- 32 Panckhurst M.H.: Rev.Pure Appl.Chem. 19, 45 (1969)
- 33 Pearce J.N., Hopson H.: J.Phys.Chem. 41, 535 (1937)
- 34 Redlich O., Biegeleisen J.: J.Am.Chem.Soc. 64, 758 (1942)
- 35 Redlich O., Meyer D.M.: Chem.Rev. 64, 221 (1964)
- 36 Redlich O., Rosenfeld P.: Z.phys.Chem. A 155, 65 (1931)
- 37 Redlich O., Rosenfeld P.: Z.Elektrochemie 37, 705 (1931)
- 38 Stabinger H., Kratky O., Leopold H.: Mh.Chem. 98, 436 (1967)
- 39 Stockes R.H., Robinson R.A.: Trans.Farad.Soc. 53, 301 (1957)
- 40 Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, D'ans Lax BdI, (1967)
- 41 Uttech R.: Dissertation, Freie Universität Berlin (1968)
- 42 Vaslow F.: J.Phys.Chem. 70, 2286 (1966)
- 43 Walden G.H., Walton G.: J.Am.Chem.Soc. 68, 1742, 1750 (1946)
- 44 Wallace C.H., Willard J.E.: ibid 72, 5271 (1950)
- 45 Weber H.H., Nachmannsohn D.: Biochem.Z. 204, 215 (1929)
- 46 Wiese G.: D.B.P. Anmeldung W 40274 III/12e
- 47 Wiese G., Lang H.: Z.Anal.Chem. 255, 261 (1971)
- 48 Wiese G., Wunsch J.: ibid 256, 113 (1971)
- 49 Wirth H.E.: J.Am.Chem.Soc. 59, 2549 (1937)

- 50 Wirth H.E.: *ibid* 62, 1128 (1940)
- 51 Wirth H.E., Collier F.N.: *ibid* 72, 5292 (1950)
- 52 Wirth H.E., Lindstrom R.E., Johnson J.N.: *J.Phys.Chem.*
67, 2239 (1963)
- 53 Wirth H.E., Losurdo A.: *J.Chem.Eng.Data* 13, 226 (1968)
- 54 Wirth H.E., Mills W.L.: *ibid* 13, 102 (1968)
- 55 Young T.F., Smith M.B.: *J.Phys.Chem.* 58, 716 (1954)
- 56 Zen E.: *Geochim.Cosmochin Acta* 12, 103 (1957)

VII. Anhang

Tabelle III: Dichten von NaCl-Lösungen

Anzahl der Messungen	Dichte (g/cm ³)	Konzentration (Mol/l)
1	0.9981085	0.02488
2	0.9987028	0.03932
3	0.9996796	0.06282
4	1.0011701	0.09942
5	1.0042753	0.17556
6	1.0071251	0.24583
7	1.0117132	0.35959
8	1.0170539	0.49325
9	1.0222211	0.62351
10	1.0291425	0.79914
11	1.0361301	0.97753
12	1.0439899	1.18055
13	1.0521790	1.39295
14	1.0613404	1.63299
15	1.0707304	1.88215
16	1.0808393	2.15041

Tabelle IV: Dichten von AgNO_3 -Lösungen

Anzahl der Messungen	Dichte (g/cm^3)	Konzentration (Mol/l)
1	0.9977963	0.00510
2	0.9984699	0.00990
3	1.0005730	0.02477
4	1.0026786	0.03980
5	1.0059321	0.06288
6	1.0111000	0.09971
7	1.0193618	0.15872
8	1.0317430	0.24743
9	1.0467570	0.35496
10	1.0657042	0.49111
11	1.0853987	0.63253
12	1.1068070	0.78763
13	1.1303987	0.95829
14	1.1593398	1.16813
15	1.1875973	1.37406
16	1.2180467	1.59618
17	1.2497944	1.82869
18	1.2844678	2.08291

USASI-FORTRAN-Programm "Lang" und Daten:

```

LN 0001      DIMENSION X(50),Y(50),A(10,10),C(10,10),XX(10),B(10),Y1(50),
LN 0002      1V(50),CKO(50),WCKO(50),VMDL(50),TLM(50),F(50),RF(50),X*(10),
LN 0003      2VML(50),D(10),E(10),G(10),H(10),PHI(10),VVD(50),VVE(10),VVM(50),
LN 0004      TVBEP(50),VPEA(50),YN(50),XN(50)
LN 0005      C X      SKALATEILE
LN 0006      C Y      MENISKUSWERTE
LN 0007      C N      ANZAHL DER MESSPUNKTE EINER MESSUNG
LN 0008      C M      GRAD DER AUSGLEICHRECHNUNG
LN 0009      C V0     NULLVOLUMEN
LN 0010      C VMDL   VORGELEGTE MILLILITER DER LOESUNG
LN 0011      C VML    VORGELEGTE MOLARITAET DER LOESUNG
LN 0012      C TLM    TITPIENDE LOESUNG MOLARITAET ODER TML(0.0.)
LN 0013      C DMH    DURCHMESSER DER KAPILLAREN IN MILLIMETER
LN 0014      C JN     ANZAHL DER MESSUNGEN
LN 0015      C CKO    KONZENTRATION AM AEQUIVALENZPUNKT
LN 0016      C WCKO   WURZEL AUS CKO
LN 0017      C L1     STEUERT TABELLenausDRUCK IM RAHEHL
LN 0018      C AET    ANZAHL DER UMDREHUNGEN (1ML LOESUNG VON A IN B)
LN 0019      C XA     ANFANGSWERT FUER HORN
LN 0020      C L3     STEUERT ART DER AUSWERTUNG (VORSICHT XA UND EPSI)
LN 0021      C EPSI   GENAUIGKEIT FUER HORN
LN 0022      C VK     SKALFTEILE ZUP V0-KORREKTUR
LN 0023      C L2     STEUERT V0-KORREKTUR (L2=1)
LN 0024      C X2     KOEFFIZIENTEN DER NACHAEQUIVALENZPUNKTAUSGLEICHGERADEN
LN 0025      C XP     PRAKTISCHER AEQUIVALENZPUNKT
LN 0026      C YN     Y-WERT NACH DEM AEQUIVALENZPUNKT
LN 0027      C XN     X-WERT NACH DEM AEQUIVALENZPUNKT
LN 0028      C GANG   GIBT DIE GROSSE DES GANGES IN PROZENTEN AN
LN 0029      C L4     STEUERT DEN GANG (-1 NEG., 1, 2 POS.)
LN 0030      C OMMH   KAPILLARDURCHMESSER BEI ABNEHMENDEM MENISKUS
LN 0031      C MM     KOEFFIZIENTEN DER VERDUNNUNGSREIHEN
LN 0032      READ(60,5) LD,LE,LG,LH,MM
LN 0033      5      FORMAT(4A6,2I3)
LN 0034      READ(60,20) (D(I),I=1,MM)
LN 0035      READ(60,20) (E(I),I=1,MM)
LN 0036      READ(60,20) (G(I),I=1,MM)
LN 0037      READ(60,20) (H(I),I=1,MM)
LN 0038      20     FORMAT(3F10.5)
LN 0039      WRITE(61,30) LD,LE,LG,LH
LN 0040      30     FORMAT(1H0,46H   BERECHNUNG DER VOLUMENAENDERUNG DER REAKTION,17X,
LN 0041      1A6,3H + ,A6,3H = ,A6,3H + ,A6)
LN 0042      WRITE(61,333)
LN 0043      333    FORMAT(1H0,46H   FUEHRE DEN ANSATZ  $A^2(C) + D^2(C) = A^2 + D^2(C/2)$ ,//,
LN 0044      199(1H*),//)
LN 0045      WRITE(61,35)
LN 0046      35     FORMAT(1H0,10X,4HPHI0,6X,2H0H,9X,1HB,/)
LN 0047      WRITE(61,36)LD,(D(I),I=1,MM)
LN 0048      WRITE(61,36)LE,(E(I),I=1,MM)
LN 0049      WRITE(61,36)LG,(G(I),I=1,MM)
LN 0050      WRITE(61,36)LH,(H(I),I=1,MM)
LN 0051      36     FORMAT(1X,A6,3F10.5)
LN 0052      DO 40 I=1,MM
LN 0053      40     PHI(I)=COEF(D,E,G,H,I)
LN 0054      WRITE(61,43) (PHI(I),I=1,MM)

```

```

LN 0055      43  FORMAT(1H0,6H PHI =,F9.5,2H +,F9.5,6HDCMR +,F9.5,1HC,/,/,
LN 0056      12(99(1H*),/,/,)
LN 0057      READ(60,10)L3,JN,L4,GANG,AET
LN 0058      10  FORMAT(3I5,1H ,2F10.5)
LN 0059      DO 200 JI=1,JN
LN 0060      READ(60,100)N,V0,VML(JI),VMDL(JI),TLM(JI),DMM,XX0,L2
LN 0061      100  FORMAT(I5,1H ,6F7.4,I5)
LN 0062      DMM=DMM
LN 0063      IF(L4=1) 50,60,60
LN 0064      50  GANG=GANG*(-1.0)
LN 0065      GO TO 65
LN 0066      60  GANG=GANG
LN 0067      65  GANG=(XX0*GANG)/100
LN 0068      XXX=XX0
LN 0069      XX0=XX0+GANG
LN 0070      WRITE(61,110)
LN 0071      110  FORMAT(1H0,98(1H*),/,/,40H AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG,
LN 0072      121HG MIT FOLGENDEN DATEN //)
LN 0073      GO TO (115,119),L2
LN 0074      115  READ(60,116)VK
LN 0075      116  FORMAT(F8.3)
LN 0076      V0=V0+(VK/AET)
LN 0077      119  READ(60,25)(Y(I),X(I),I=1,4)
LN 0078      25  FORMAT(2F10.5)
LN 0079      IF(Y(1).GT.Y(N)) GO TO 1192
LN 0080      DMM=(DMM/100)*0.538
LN 0081      DMM=DMM*0.0001
LN 0082      1192 WRITE(61,120)N,V0,VMDL(JI),VML(JI),DMM,TLM(JI),XXX,GANG,AET,XX0
LN 0083      120  FORMAT(26H ANZAHL DER MESSPUNKTE ,I2,17H NULLVOLUMEN,
LN 0084      19H ,F5.2,/,25H VORGELEGTE MILLILITER ,F5.2,4H ,
LN 0085      221HMOLARITAET AGNO3 ,F6.4,/,26H KAPILLARDURCHMESSER ,
LN 0086      3F6.4,1X,21H MOLARITAET NACL ,F7.4,/,17H ANSTIEG H2O-H2O,
LN 0087      48X,F6.3,20H ANSTIEGSGANG IN %,F8.2,/,23H UMDREHUNGEN PRO 1ML
LN 0088      5F8.3,19H GANG UND ANSTIEG,F10.3,/,/)
LN 0089      M=1
LN 0090      L1=1
LN 0091      CALL W9VCHARF(X,Y,N,M,A,XX,3,Y1,F,RF,L1)
LN 0092      XAV=TAEQ(VML,TLM,VMDL,AET,JI)
LN 0093      AX=XX(2)-XX0
LN 0094      READ(60,145)EPSI,XA,NN
LN 0095      145  FORMAT(2F10.5,I5)
LN 0096      READ(60,25)(YN(I),XN(I),I=1,NN)
LN 0097      GO TO (170,146),L3
LN 0098      146  N=NN
LN 0099      DO 148 I=1,N
LN 0100      X(I)=XN(I)
LN 0101      148  Y(I)=YN(I)
LN 0102      WRITE(61,150)
LN 0103      150  FORMAT(1H0,10(1H*),/,/)
LN 0104      L1=1
LN 0105      M=1
LN 0106      CALL W9VCHARF(X,Y,N,M,A,X2,9,Y1,F,RF,L1)
LN 0107      WRITE(61,155)(X2(I),I=1,M)
LN 0108      155  FORMAT(5H X2=,F15.7)

```

```

LN 0109                                DO 160 I=1,M
LN 0110                                9(I)=0.0
LN 0111                                9(I)=XX(I)-X2(I)
LN 0112                                160 CALL NEWTON(B,M,XA,FPSI,XP)
LN 0113                                WRITE(61,165)XP
LN 0114                                165 FORMAT(27H PRAKTISCHER SCHNITTPUNKT ,F8.4)
LN 0115                                AX=0.0
LN 0116                                AX=XX(?) -X2(2)
LN 0117                                170 WRITE(61,175)XAV
LN 0118                                175 FORMAT(/,2AH THEORETISCHER SCHNITTPUNKT,F8.4)
LN 0119                                Z=XAV*AX
LN 0120                                CALL W6VOLUMI(Z,V,CKO,WCKO,DM,VML,VMDL,TLM,V0,JI,XX0,UMMM,XAV)
LN 0121                                WRITE(61,180) V(JI),CKO(JI)
LN 0122                                180 FORMAT(53H VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO,
LN 0123                                1/,12H DELTA VD =,F8.4,5X,5HCKO =,F8.5,/)
LN 0124                                CALL A4VAVERD(VMDL,VML,TLM,V0,WCKO,D,E,H,VVD,VVE,VVH,MM,JI,LD,LE,
LN 0125                                1LH)
LN 0126                                VREA(JI)=V(JI)+VVD(JI)+VVE(JI)+VVH(JI)
LN 0127                                WRITE(61,195) VREA(JI),WCKO(JI)
LN 0128                                195 FORMAT(44H SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG,/,
LN 0129                                18H VREA =,F6.3,12X,11HFUER WCKO =,F7.4,/)
LN 0130                                200 CONTINUE
LN 0131                                L7=-1
LN 0132                                DH=1.868
LN 0133                                CALL W7VOAUSG(WCKO,V,A,XX,B,Y1,F,RF,TLM,VMDL,TLM,JN,M,CKO,DH,L7)
LN 0134                                WRITE(61,400)
LN 0135                                400 FORMAT(/,2(99(1H*))/,/,33H VOLUMENAENDERUNG NACH KORREKTUR,
LN 0136                                129H DURCH DIE VERDUEHNUNGSREIHEN,/)
LN 0137                                DO 420 I=1,JN
LN 0138                                R=WCKO(I)
LN 0139                                420 VBER(I)=HOPN(PHI,MM,R)
LN 0140                                CALL W7VOAUSG(WCKO,VREA,A,XX,B,Y1,F,RF,TLM,VMDL,TLM,JN,M,CKO,DH,L7)
LN 0141                                L7=2
LN 0142                                DH=PHI(2)
LN 0143                                CALL W7VOAUSG(WCKO,VREA,A,XX,B,Y1,F,PF,TLM,VMDL,TLM,JN,M,CKO,DH,L7)
LN 0144                                WRITE(61,430) LD,LE,LH,LG
LN 0145                                430 FORMAT(/,10(1H*),/,37H ZUSAMMENSTELLUNG ALLER VERWENDETEN ,
LN 0146                                18HVOLUMINA,/,4H JI,6X,4HVBER,8X,4HVREA,6X,A6,7X,A6,5X,A6,
LN 0147                                27X,A6,7X,1HV,/)
LN 0148                                WRITE(61,440) (I,VBER(I),VREA(I),VVD(I),VVE(I),VVH(I),G(1),V(I),
LN 0149                                1I=1,JN)
LN 0150                                440 FORMAT(I4,7F12.5)
LN 0151                                NM=64
LN 0152                                WRITE(61,450)
LN 0153                                450 FORMAT(/,47H DIAGRAMM DER KONZENTRATIONSAHANGIGKEIT DER ,
LN 0154                                123HSCHEINBAREN MOLVOLUMINA,/,21H * AUS DICHTANGABEN,27X,
LN 0155                                222H+ AUS DILATOMETERDATEN)
LN 0156                                CALL KUPVEN(VBER,VREA,WCKO,JN,NM)
LN 0157                                END

```

```

LN 0001      FUNCTION HOBY(B,M,P)
LN 0002      DIMENSION B(10)
LN 0003      C=R(M)
LN 0004      NK=M-1
LN 0005
LN 0006
LN 0007      DO 11 I=1,NK
LN 0008      K=M-I
LN 0009      C=C*R+R(K)
LN 0010      RETURN
LN 0011      END

```

```

LN 0001      SUBROUTINEH5VOLUMI(7,V,CKO,WCKO,DMM,VML,VMDL,TLM,V0,JI,XX0,DMMH,
LN 0002      1XAV)
LN 0003      DIMENSION V(50),CKO(50),WCKO(50),VML(50),VMDL(50),TLM(50)
LN 0004      AQ=(DMM/20)**2
LN 0005      VK1=AQ*3.14159265
LN 0006      VK=Z*VK1
LN 0007      E=(VML(JI)*VMDL(JI))/1000
LN 0008      V(JI)=VK/E
LN 0009      GV=((1000*E)/TLM(JI))+V0
LN 0010      AQH=(DMMH/20)**2
LN 0011      VK1H=AQH*3.14159265*XX0*XAV
LN 0012      GV=GV-VK1H
LN 0013      WRITE(61,20) GV,VK1H
LN 0014      FORMAT(5H GV=,F8.4,4X,7H VK1H=,F8.4)
LN 0015      CKO(JI)=(E*1000)/GV
LN 0016      CKOE=0.0
LN 0017      CKOE=CKO(JI)
LN 0018      WCKO(JI)=SQRT(CKOE)
LN 0019      RETURN
LN 0020      END

```

```

LN 0001      SUBROUTINEW9MAFREM(N,F,RF,XX)
LN 0002      DIMENSION F(50),RF(50),XX(10)
LN 0003      FM=0.0
LN 0004
LN 0005      DO 10 K=1,N
LN 0006      FD=F(K)
LN 0007      FD=FD**2
LN 0008      FM=FD+FM
LN 0009      FM=FM/FLOAT(N)
LN 0010      RFQ=0.0
LN 0011      RFQ=SQRT(FM)
LN 0012      PF=(100*RFQ)/XX(1)
LN 0013      WRITE(61,30)FM,RFQ,PF
LN 0014      30  FORMAT(1H0,44H CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) =,
LN 0015      1F10.5,/,24H WUPZFL AUS CHI-QUADRAT,20X,1H=,F10.5,/,
LN 0016      245H WUPZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) =,F10.5,/)
LN 0017      RETURN
LN 0018      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR W9MAFREM

NO ERRORS

```

LN 0001      SUBROUTINE W7VOAUSG(X,Y,A,XX,B,Y1,F,RF,VML,VMOL,TLM,N,M,CKO,DM,L7)
LN 0002      DIMENSION X(50),Y(50),A(10,10),XX(10),B(10),Y1(50),F(50),RF(50),
LN 0003      1 VML(50),VMOL(50),TLM(50),CKO(50)
LN 0004      M=2
LN 0005      L1=-1
LN 0006      IF(L7-1) 20,30,30
LN 0007      30 WRITE(61,25) L7
LN 0008      25 FORMAT(1M0,98(1H*),//,24H AUSGLEICHRECHNUNG FUER,
LN 0009      137H V=A+B*WCKO+C*WCKO** MIT FESTGELEGTEM,I2,14H.KOEFFIZIENTEN,/,
LN 0010      219H FUER VREA=F(WCKO),//)
LN 0011      CALL V9VCMARF(X,Y,N,M,A,XX,B,Y1,F,RF,L1,DM,L7)
LN 0012      GO TO 40
LN 0013      20 WRITE(61,250)
LN 0014      250 FORMAT(1M0,98(1H*),//,25H AUSGLEICHRECHNUNG FUER,
LN 0015      120H V=A+B*WCKO+C*WCKO**,//)
LN 0016      CALL W9VCMARF(X,Y,N,M,A,XX,B,Y1,F,RF,L1)
LN 0017      40 IF(CKO(1).GT.0.0) GO TO 255
LN 0018      N=N+1
LN 0019      255 WRITE(61,260)
LN 0020      260 FORMAT(4H JI,10H      VML      ,7H VMOL      ,8H      TLM      ,10H      CKO      ,
LN 0021      110H WCKO      ,11H      V      ,13H      VK      ,9H F      ,
LN 0022      25H      RF,/)
LN 0023      DO 280 JI=1,N
LN 0024      WRITE(61,270) JI,VML(JI),VMOL(JI),TLM(JI),CKO(JI),X(JI),Y(JI),
LN 0025      1Y1(JI),F(JI),RF(JI)
LN 0026      270 FORMAT(14,F4.3,2F8.4,2F10.5,F11.5,3F10.5)
LN 0027      280 CONTINUE
LN 0028      CALL W8MAFFP4(N,F,RF,XX)
LN 0029      MS=M-1
LN 0030      WRITE(61,290) MS
LN 0031      290 FORMAT(38H KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHRECHNUNG,I2,7H.GRADES)
LN 0032      WRITE(61,300) (XX(I),I=1,M)
LN 0033      300 FORMAT(5H XX=,F15.7)
LN 0034      RETURN
LN 0035      END

```

```

LN 0001      FUNCTION TAEQ(VML,TLM,VMOL,AET,JI)
LN 0002      DIMENSION VML(50),TLM(50),VMOL(50)
LN 0003      VL=VML(JI)/TLM(JI)
LN 0004      TAEQ=AET*VL*VMOL(JI)
LN 0005      RETURN
LN 0006      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR TAEQ

NO ERRORS

```

LN 0001      FUNCTION HOPN(B,M,P)
LN 0002      DIMENSION B(10)
LN 0003      C=B(M)
LN 0004      NK=M-1
LN 0005
LN 0006
LN 0007      11  K=M-I
LN 0008      C=C*P+B(K)
LN 0009      HOPN=C
LN 0010      RETURN
LN 0010      END

```

```
DO 11 I=1,NK
```

```

LN 0001      SUBROUTINE W5VOLCHI(Z,V,CKO,WCKO,DMH,VML,VMDL,TLM,V0,JI,XX0,DMH,
LN 0002      1 XAV)
LN 0003      DIMENSION V(50),CKO(50),WCKO(50),VML(50),VMDL(50),TLM(50)
LN 0004      AQ=(DMH/20)**2
LN 0005      VK1=AQ*3.14159265
LN 0006      VK=Z*VK1
LN 0007      E=(VML(JI)*VMDL(JI))/1000
LN 0008      V(JI)=VK/E
LN 0009      GV=((1000*E)/TLM(JI))+V0
LN 0010      AQH=(DMH/20)**2
LN 0011      VK1H=AQH*3.14159265*XX0*XAV
LN 0012      GV=GV-VK1H
LN 0013      20  WRITE(61,20) GV,VK1H
LN 0014      FORMAT(5H GV=,F8.4,4X,7H VK1H=,F8.4)
LN 0015      CKO(JI)=(F*1000)/GV
LN 0016      CKOE=0.0
LN 0017      WCKO=CKO(JI)
LN 0018      WCKO(JI)=SQRT(CKOE)
LN 0019      RETURN
LN 0020      END

```

```

LN 0001      SUBROUTINE W9MAFREM(N,F,RF,XX)
LN 0002      DIMENSION F(50),RF(50),XX(10)
LN 0003      FM=0.0
LN 0004
LN 0005      10  C) 10 K=1,N
LN 0006      FD=F(K)
LN 0007      FD=FD**2
LN 0008      10  FM=FD+FM
LN 0009      FM=FM/FLOAT(N)
LN 0010      RFQ=0.0
LN 0011      RFQ=SQRT(FM)
LN 0012      PF=(100*RFQ)/XX(1)
LN 0013      30  WRITE(61,30) FM,RFQ,PF
LN 0014      FORMAT(1H0,44H CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) =,
LN 0015      1F10.5,/,24H WUPZFL AUS CHI-QUADRAT,20X,1H=,F10.5,/,
LN 0016      245H WUPZEL CHI-QUADRAT IN %,3EZUGEN AUF XX(1) =,F10.5,/)
LN 0017      RETURN
LN 0017      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR W9MAFREM

NO ERRORS

```

LN 0001      SUBROUTINEFW7VCAUSG(X,Y,A,XX,B,Y1,F,RF,VML,VMDL,TLM,N,M,CKO,OH,L7)
LN 0002      DIMENSION X(50),Y(50),A(10,10),XX(10),B(10),Y1(50),F(50),RF(50),
LN 0003      1VML(50),VMDL(50),TLM(50),CKO(50)
LN 0004      M=2
LN 0005      L1=-1
LN 0006      IF(L7-1) 20,30,30
LN 0007      30  WRITE(61,25) L7
LN 0008      25  FORMAT(1H0,98(1H*),//,24H  AUSGLEICHRECHNUNG FUER,
LN 0009      137H V=A+B*WCKO+C*WCKO** MIT FESTGELEGTEM,I2,14H,KOEFFIZIENTEN,/,
LN 0010      219H  FUER VREA=F(WCKO),//)
LN 0011      CALLV9VCHARF(X,Y,N,M,A,XX,9,Y1,F,RF,L1,OH,L7)
LN 0012      GO TO 40
LN 0013      20  WRITE(61,250)
LN 0014      250  FORMAT(1H0,98(1H*),//,25H  AUSGLEICHSRECHNUNG FUER,
LN 0015      120H V=A+B*WCKO+C*WCKO**,//)
LN 0016      CALLW9VCHARF(X,Y,N,M,A,XX,9,Y1,F,RF,L1)
LN 0017      40  IF(CKO(1).GT.0.0) GO TO 255
LN 0018      N=N+1
LN 0019      255  WRITE(61,260)
LN 0020      260  FORMAT(4H  JI,10H      VML      ,7H VMDL      ,8H      TLM      ,10H      CKO      ,
LN 0021      110H      WCKO      ,11H      V      ,13H      VK      ,9H  F      ,
LN 0022      25H      RF,/)
LN 0023      DO 280 JI=1,N
LN 0024      WRITE(61,270) JI,VML(JI),VMDL(JI),TLM(JI),CKO(JI),X(JI),Y(JI),
LN 0025      1Y1(JI),F(JI),RF(JI)
LN 0026      270  FORMAT(I4,FA,3,2F8.4,2F17.5,F11.5,3F10.5)
LN 0027      280  CONTINUE
LN 0028      CALLW8MAFREF(N,F,RF,XX)
LN 0029      MS=M-1
LN 0030      WRITE(61,290) MS
LN 0031      290  FORMAT(38H KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG,I2,7H,GRADES)
LN 0032      WRITE(61,300) XX(I),I=1,M)
LN 0033      300  FORMAT(5H  XX=,F15.7)
LN 0034      RETURN
LN 0035      END

```

```

LN 0001      FUNCTION TAEQ(VML,TLM,VMDL,AET,JI)
LN 0002      DIMENSION VML(50),TLM(50),VMDL(50)
LN 0003      VL=VML(JI)/TLM(JI)
LN 0004      TAEQ=AET*VL*VMDL(JI)
LN 0005      RETURN
LN 0006      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR TAEQ

NO ERRORS

```

LN 0001      SUBROUTINE A4VAVEPR (VMD, VML, TLM, V0, WCKO, D, E, H, VVD, VVE, VVH, MM, JI,
LN 0002      LD, LE, LH)
LN 0003      DIMENSION VMD(50), VML(50), TLM(50), WCKO(50), D(10), E(10), H(10),
LN 0004      VVD(50), VVE(50), VVH(50)
LN 0005      C VVD1 ANFANGSVOLUMEN DER VORGELEGTE N LOESUNG
LN 0006      C VVD2 AEGUIVALENZVOLUMEN DER VORGELEGTE N LOESUNG
LN 0007      C VVE1 ANFANGSVOLUMEN DER TITRIERENDEN LOESUNG
LN 0008      C VVE2 AEGUIVALENZVOLUMEN DER TITRIERENDEN LOESUNG
LN 0009      C VVH AEGUIVALENZVOLUMEN DES ENTSTEHENDEN SALZES
LN 0010      R=(VMD(JI)*VML(JI))/V0
LN 0011      R=SQRT(R)
LN 0012      VVD1=HORN(D,MM,P)
LN 0013      TML=TLM(JI)
LN 0014      R=SQRT(TML)
LN 0015      VVE1=HORN(E,MM,R)
LN 0016      R=WCKO(JI)
LN 0017      VVD2=HORN(D,MM,R)
LN 0018      VVE2=HORN(E,MM,R)
LN 0019      VVH2=HORN(H,MM,R)
LN 0020      VVD(JI)=VVD1-VVD2
LN 0021      VVE(JI)=VVE1-VVE2
LN 0022      VVH(JI)=H(1)-VVH2
LN 0023      WRITE (61,10) LD,VVD(JI),VV(1),VVD2,LE,VVE(JI),VVE1,VVE2,LH,VVH(JI),
LN 0024      1H(1),VVH2
LN 0025      10  FORMAT(55H KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLV,
LN 0026      112HOLUMENS VREA,/,44H AUS DEN VERDUNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN,
LN 0027      2/,1X,A6,7H VVD =,F8.4,2X,8H VVD1 =,F8.4,4X,6HVVD2 =,F8.4,
LN 0028      3/,1X,A6,7H VVE =,F8.4,2X,8H VVE1 =,F8.4,4X,6HVVE2 =,F8.4,
LN 0029      4/,1X,A6,7H VVH =,F8.4,2X,8H PHIO =,F8.4,4X,6HVVH2 =,F8.4,/)
LN 0030      RETURN
LN 0031      END

```

```

LN 0001      FUNCTION COEF(D,E,G,H,I)
LN 0002      DIMENSION D(10),E(10),G(10),H(10)
LN 0003      IF(I-2) 20,30,40
LN 0004      40  H(I)=H(I)/FLOAT(2)
LN 0005      GO TO 20
LN 0006      30  H(I)=H(I)/(SQRT(2.0))
LN 0007      20  COEF=G(I)+H(I)-D(I)-E(I)
LN 0008      RETURN
LN 0009      END

```

USASI FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR COEF

NO ERRORS

```

LN 0001      SUBROUTINE V3JCMARF(X,Y,N,M,A,XX,3,Y1,F,RF,L1,DM,L7)
LN 0002      DIMENSION X(50),Y(50),A(10,10),XX(10),B(10),Y1(50),F(50),RF(50)
LN 0003      CALL W2AUSPOL(X,Y,N,M,A)
LN 0004      C M5      = ECHTER GRAD (ZAHL DER REIHEN -1)
LN 0005      IF (L7-1) 50,20,20
LN 0006      20      M5=M-1
LN 0007      M6=M5+1
LN 0008      M7=M5+2
LN 0009
LN 0010      A(M7,I)=A(M7,I)+A(L7,I)*DM      DO 40 I=1,M5
LN 0011      DO 40 I=L7,M6
LN 0012      40      A(I,I)=A(I+1,I)
LN 0013      M=M5
LN 0014      50      CALL W3LIGLEI(A,XX,M)
LN 0015      IF (L7-1) 51,53,53
LN 0016      51      M=M-1
LN 0017      53      IF (L7-1) 80,55,55
LN 0018      55      DO 60 I=L7,M6
LN 0019      J=M6-I+2
LN 0020      60      XX(J)=XX(J-1)
LN 0021      XX(L7)=DM
LN 0022      80      DO 90 K=1,N
LN 0023      90      CALL W5RAFEHL(R,X,B,XX,Y1,M,F,Y,RF,L1,K)
LN 0024      IF (L1-1) 135,15,15
LN 0025      15      CALL W8MAFREM(N,F,RF,XX)
LN 0026      WRITE(61,130) (XX(I),I=1,M)
LN 0027      130      FORMAT(5H XX=,F15.7)
LN 0028      135      CONTINUE
LN 0029      RETURN
LN 0030      END

```

```

LN 0001      SUBROUTINE NEWTON(9,M,XA,EPSI,XE)
LN 0002      DIMENSION B(10),BN(50)
LN 0003      C B      SIND DIE KOEFFIZIENTEN
LN 0004      C M      ZAHL DER KOEFFIZIENTEN
LN 0005      NK1=M-1
LN 0006
LN 0007      XI=FLOAT(I)      DO 3 I=1,NK1
LN 0008      BN(I)=XI*B(I+1)
LN 0009      3      Z=XA-(HORN(9,M,XA))/(HORN(BN,NK1,XA))
LN 0010      4      ABW=EPSI*2
LN 0011      IF (ABS(Z-XA)-ABW) 8,8,6
LN 0012      6      XA=Z
LN 0013      8      GOTO 4
LN 0014      XE=Z
LN 0015      RETURN
LN 0016      END

```

SUBROUTINE KURVEN (.....)

ALLGEMEINES KURVENUNTERPROGRAMM ZUM
ZEICHNEN VON DIAGRAMMEN DES RECHEN-
ZENTRUMS DER FU-BERLIN

	PHIO	OH	B
AGNO3	28.68400	1.86800	0.32350
NACL	16.66400	1.86800	0.05860
AGCL	25.75600	0.00000	0.00000
NANO3	27.83900	1.86800	0.36200

PHI = 8.24700 + -2.41512WCMR + -0.20110C

AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	5.00	MOLARITAET AGN03	0.5007
KAPILLARDURCHMESSER	0.5017	MOLARITAET NACL	0.5019
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
2.000000	31.180000	31.225000	-0.045000	-0.090000
4.000000	30.970000	30.902957	0.067143	0.134286
6.000000	30.600000	30.580714	0.019286	0.038571
8.000000	30.260000	30.258571	0.001429	0.002857
10.000000	29.870000	29.936429	-0.066429	-0.132857
12.000000	29.600000	29.614286	-0.014286	-0.028571
14.000000	29.330000	29.292143	0.037857	0.075714

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00185
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.04302
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %, BEZOGEN AUF XX(1) = 0.13638

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES

XX= 31.5471429
 XX= -0.1610714

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 14.1611

GV= 53.8603 VK1M= -0.0223

VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO

DELTA VD = 7.0999 CKO = 0.04648

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA AUS DEN VERDUENNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGNO3	VVD = 0.0217	VVD1 = 29.1235	VVD2 = 29.1018
NACL	VVE = 0.9473	VVE1 = 18.0168	VVE2 = 17.0695
NANO3	VVM = -0.2932	PHIO = 27.8390	VVM2 = 28.1322

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG

VREA = 7.776 FUER WCKO = 0.2156

AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	7.50	MOLARITÄT AGNO3	0.5007
KAPILLARDURCHMESSER	0.5017	MOLARITÄT NACL	0.5019
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
3.000000	38.480000	38.433571	0.046429	0.092857
6.000000	37.900000	37.905714	-0.005714	-0.011429
9.000000	37.380000	37.377857	0.002143	0.004286
12.000000	36.800000	36.850300	-0.050000	-0.100000
15.000000	36.270000	36.322143	-0.052143	-0.104286
18.000000	35.790000	35.794286	-0.004286	-0.008571
21.000000	35.330000	35.266429	0.063571	0.127143

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00164
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.04048
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 0.10390

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES
 XX= 38.9614286
 XX= -0.1759524

THEORETISCHE SCHNITTPUNKT 21.2416 ✓
 GV= 56.3655 VK1M= -0.0334
 VOLUMENÄNDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
 DELTA VD = 6.9335 CKO = 0.06662

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
 AUS DEN VERDÜNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN
 AGNO3 VVD = 0.0391 VVD1 = 29.2268 VVD2 = 29.1977
 NACL VVE = 0.8667 VVE1 = 18.0168 VVE2 = 17.1501
 NANO3 VVH = -0.3530 VVH1 = 27.8390 VVH2 = 28.1920

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG
 VREA = 7.486 FUER WCKO = 0.2581

 AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	10.00	MOLARITÄT AGNO3	0.5007
KAPILLARDURCHMESSER	0.5017	MOLARITÄT NACL	0.5019
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
4.000000	65.480000	65.515000	-0.035000	-0.070000
8.000000	64.860000	64.837143	0.022857	0.045714
12.000000	64.240000	64.159286	0.080714	0.161429
16.000000	63.430000	63.481429	-0.051429	-0.102857
20.000000	62.830000	62.803571	0.026429	0.052857
24.000000	62.000000	62.125714	-0.125714	-0.251429
28.000000	61.530000	61.447457	0.082543	0.164286

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00498
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.06995
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 0.10553

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XX= 66.1928571
XX= -0.1694643

THEORETISCHEP SCHNITTPUNKT 28.3221

GV= 58.8707 VK1M= -0.0446

VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
DELTA VD = 7.0060 CKO = 0.08505

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
AUS DEN VERDUENNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGNO3 VVD = 0.0589 VVD1 = 29.3152 VVD2 = 29.2563
NACL VVE = 0.8030 VVE1 = 18.0168 VVE2 = 17.2138
NANO3 VVM = -0.4006 PHIO = 27.8390 VVM2 = 28.2396

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG

VREA = 7.467 FUER WCKO = 0.2916

AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	12.50	MOLARITAET AGNO3	0.5007
KAPILLARDURCHMESSER	0.5017	MOLARITAET NACL	0.5019
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
5.000000	32.400000	32.335714	0.064286	0.128571
10.000000	31.390000	31.414286	-0.024286	-0.048571
15.000000	30.450000	30.492857	-0.042857	-0.085714
20.000000	29.530000	29.571429	-0.041429	-0.082857
25.000000	28.660000	28.650000	0.010000	0.020000
30.000000	27.740000	27.728571	0.011429	0.022857
35.000000	26.830000	26.807143	0.022857	0.045714

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00129
WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.03591
WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 0.10799

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XX= 33.2571429
XX= -0.1842857

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 35.4027

GV= 61.3758 VK1M= -0.0557

VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
DELTA VD = 6.8403 CKO = 0.10197

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
AUS DEN VERDUENNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGNO3 VVD = 0.0806 VVD1 = 29.3941 VVD2 = 29.3135
NACL VVE = 0.7503 VVE1 = 18.0168 VVE2 = 17.2665
NANO3 VVM = -0.4403 PHIO = 27.8390 VVM2 = 28.2793

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG

VREA = 7.231 FUER WCKO = 0.3193

AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	9	NULLVOLUMEN	49.89
VORGELEGTE MILLILITER	3.50	MOLARITÄT AGN13	2.0079
KAPILLARDURCHMESSER	0.5044	MOLARITÄT NaCl	2.0013
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
1.000000	27.580000	27.581778	-0.001778	-0.003556
2.000000	28.800000	28.759944	0.040056	0.080111
3.000000	29.950000	29.938111	0.011889	0.023778
4.000000	31.090000	31.116278	-0.026278	-0.052556
5.000000	32.280000	32.294444	-0.014444	-0.028889
6.000000	33.450000	33.472611	-0.022611	-0.045222
7.000000	34.600000	34.650778	-0.050778	-0.101556
8.000000	35.850000	35.828944	0.021056	0.042111
9.000000	37.050000	37.007111	0.042889	0.085778

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00089
WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.02985
WURZEL CHI-QUADRAT IN %, BEZOGEN AUF XX(1) = 0.11396

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XX= 26.4036111
XX= 1.1781657

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 9.9673

GV= 52.3765 VK1M= -0.0157

VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
DELTA VD = 5.5960 CKO = 0.13415

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
AUS DEN VERDÜNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGN03	VVD = 0.0274	VVD1 = 29.4390	VVD2 = 29.4116
NaCl	VVE = 2.0678	VVF1 = 19.4239	VVE2 = 17.3560
NaNO3	VVM = -0.5081	PMIO = 27.8390	VVM2 = 28.3471

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG

VREA = 7.183 FUER WCKO = 0.3663

AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	5.00	MOLARITÄT AGN03	2.0075
KAPILLARDURCHMESSER	0.5044	MOLARITÄT NaCl	2.0013
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
2.000000	53.300000	53.397857	-0.097857	-0.195714
4.000000	55.990000	55.885714	0.104286	0.208571
6.000000	58.330000	58.373571	-0.043571	-0.087143
8.000000	60.910000	60.861429	0.048571	0.097143
10.000000	63.340000	63.349286	-0.009286	-0.018571
12.000000	65.950000	65.837143	0.112857	0.225714
14.000000	68.210000	68.325000	-0.115000	-0.230000

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00725
WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.03515
WURZEL CHI-QUADRAT IN %, BEZOGEN AUF XX(1) = 0.16726

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XY= 50.910000
XX= 1.241284

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 14.2430
GV= 53.8879 VK1M= -0.0224
VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
DELTA VD = 5.7824 CKO = 0.18627

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
AUS DEN VERDÜNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN
AGNO3 VVD = 0.0468 VVD1 = 23.5972 VVD2 = 29.5505
NACL VVE = 1.9428 VVE1 = 19.4239 VVE2 = 17.4811
NANO3 VVH = -0.6038 PHIO = 27.8330 VVH2 = 28.4428

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG
VREA = 7.168 FUER WCKO = 0.4316

AUSGLEICHRECHNUNG 1. GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	7.50	MOLARITAET AGNO3	2.0075
KAPILLARDURCHMESSER	0.5044	MOLARITAET NACL	2.0013
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
3.000000	51.500000	51.601786	-0.101786	-0.203571
6.000000	55.350000	55.283571	0.066429	0.132657
9.000000	59.020000	58.965357	0.054643	0.109286
12.000000	62.700000	62.647143	0.052857	0.105714
15.000000	66.310000	66.328929	-0.018929	-0.037857
18.000000	69.950000	70.010714	-0.060714	-0.121429
21.000000	73.700000	73.692500	0.007500	0.015000

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00352
WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.05935
WURZEL CHI-QUADRAT IN %, BEZOGEN AUF XX(1) = 0.12384

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHRECHNUNG 1. GRADES
XX= 47.9200000
XX= 1.2272613

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 21.3585
GV= 56.4068 VK1M= -0.0336
VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
DELTA VD = 5.7351 CKO = 0.26692

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
AUS DEN VERDÜNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN
AGNO3 VVD = 0.0853 VVD1 = 29.8208 VVD2 = 29.7354
NACL VVE = 1.7797 VVE1 = 19.4239 VVE2 = 17.6447
NANO3 VVH = -0.7307 PHIO = 27.8390 VVH2 = 28.5697

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG
VREA = 6.863 FUER WCKO = 0.5166

AUSGLEICHRECHNUNG 1. GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
-----------------------	---	-------------	-------

VORGELEGTE MILLILITER	10.00	MOLARITÄT AGN3	2.0075
KAPILLARDURCHMESSER	0.5044	MOLARITÄT NACL	2.0013
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
4.000000	26.190000	26.066071	0.123929	0.247857
8.000000	30.980000	31.075000	-0.095000	-0.190000
12.000000	36.140000	36.083929	0.056071	0.112143
16.000000	40.940000	41.092857	-0.152857	-0.305714
20.000000	46.050000	46.101786	-0.051786	-0.103571
24.000000	51.180000	51.110714	0.069286	0.138571
28.000000	56.170000	56.119643	0.050357	0.100714

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00870
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.09328
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 0.44299

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XX= 21.0571429
 XX= 1.2522321

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 28.4780

GV= 58.9258 VK1M= -0.0448

VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
 DELTA VD = 5.8059 CKO = 0.34068

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
 AUS DEN VERDÜNNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGN3	VVD = 0.1299	VVD1 = 30.0144	VVD2 = 29.8845
NACL	VVE = 1.6496	VVE1 = 19.4239	VVE2 = 17.7743
NANO3	VVM = -0.8326	PHO = 27.8390	VVM2 = 28.6716

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG
 VREA = 6.753 FUER WCKO = 0.5837

.....
 AUSGLEICHRECHNUNG 1.GRADES FUER MESSUNG MIT FOLGENDEN DATEN

ANZAHL DER MESSPUNKTE	7	NULLVOLUMEN	48.85
VORGELEGTE MILLILITER	12.50	MOLARITÄT AGN3	2.0075
KAPILLARDURCHMESSER	0.5044	MOLARITÄT NACL	2.0013
ANSTIEG H2O-H2O	-0.796	ANSTIEGSGANG IN %	0.00
UMDREHUNGEN PRO 1ML	2.839	GANG UND ANSTIEG	-0.796

X	Y	Y1	F	RF
5.000000	39.540000	39.452857	0.087143	0.174286
10.000000	45.400000	45.444286	-0.044286	-0.088571
15.000000	51.490000	51.435714	0.054286	0.108571
20.000000	57.360000	57.427143	-0.067143	-0.134286
25.000000	63.300000	63.418571	-0.118571	-0.237143
30.000000	69.330000	69.410000	-0.080000	-0.160000
35.000000	75.570000	75.401429	0.168571	0.337143

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00941
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.09702
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 0.28994

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 1.GRADES

XX= 33.4614286
 XX= 1.1982857

THEORETISCHER SCHNITTPUNKT 35.5974

GV= 61.4447 VK1M= -0.0560
 VOLUMENAENDERUNG DELTA VD BEI DER KONZENTRATION CKO
 DELTA VD = 5.6530 CKO = 0.40840

KORREKTURVOLUMINA ZUR BERECHNUNG DES SCHEINBAREN MOLVOLUMENS VREA
 AUS DEN VERDUENNUNGSREIHEN DER KOMPONENTEN

AGN03 VVD = 0.1791 VVD1 = 30.1890 VVD2 = 30.0099
 NACL VVE = 1.5422 VVE1 = 19.4239 VVE2 = 17.8817
 NAN03 VVM = -0.9180 PHIO = 27.8390 VVM2 = 28.7570

SCHEINBARES MOLVOLUMEN VREA DIESER MESSUNG
 VREA = 6.456 FUER WCKO = 0.6391

AUSGLEICHSRECHNUNG FUER $V=A+B*WCKO+C*WCKO**$

JI	VML	VMDL	TLM	CKO	WCKO	V	VK	F	RF
1	0.502	5.0000	0.5019	0.04648	0.21560	7.09988	7.31153	-0.21165	-2.98100
2	0.502	7.5000	0.5019	0.06662	0.25811	6.93348	6.92395	0.00953	0.13751
3	0.502	10.0000	0.5019	0.08505	0.29163	7.00603	6.65452	0.35151	5.01722
4	0.502	12.5000	0.5019	0.10197	0.31933	6.84030	6.45592	0.38437	5.61925
5	2.001	3.5000	2.0013	0.13415	0.36626	5.59597	6.16909	-0.57311	-10.24152
6	2.001	5.0000	2.0013	0.18627	0.43159	5.78238	5.87376	-0.09138	-1.58028
7	2.001	7.5000	2.0013	0.26692	0.51665	5.73514	5.67051	0.06463	1.12694
8	2.001	10.0000	2.0013	0.34068	0.58368	5.80592	5.65484	0.15108	2.60211
9	2.001	12.5000	2.0013	0.40840	0.63906	5.65300	5.73799	-0.08498	-1.50334

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.07636
 MURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.27633
 MURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 2.74529

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 2.GRADES
 XX= 10.0655427
 XX= -15.8298710
 XX= 14.1741368

VOLUMENAENDERUNG NACH KORREKTUR DURCH DIE VERDUENNUNGSREIHEN

AUSGLEICHSRECHNUNG FUER $V=A+B*WCKO+C*WCKO**$

JI	VML	VMDL	TLM	CKO	WCKO	V	VK	F	RF
1	0.502	5.0000	0.5019	0.04648	0.21560	7.77572	7.66861	0.10712	1.37760
2	0.502	7.5000	0.5019	0.06662	0.25811	7.48630	7.54423	-0.05793	-0.77387
3	0.502	10.0000	0.5019	0.08505	0.29163	7.46738	7.44794	0.01944	0.26032
4	0.502	12.5000	0.5019	0.10197	0.31933	7.23092	7.36953	-0.13862	-1.91700
5	2.001	3.5000	2.0013	0.13415	0.36626	7.18315	7.23912	-0.05597	-0.77923
6	2.001	5.0000	2.0013	0.18627	0.43159	7.16813	7.06265	0.10548	1.47151
7	2.001	7.5000	2.0013	0.26692	0.51665	6.86887	6.84169	0.02719	0.39579
8	2.001	10.0000	2.0013	0.34068	0.58368	6.75280	6.67458	0.07822	1.15831
9	2.001	12.5000	2.0013	0.40840	0.63906	6.45630	6.54121	-0.08492	-1.31527

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00697
 MURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.08350
 MURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 1.00148

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 2.GRADES

XX= 8.3376584
 XX= -3.2520445
 XX= 0.6900228

.....
 AUSGLEICHRECHNUNG FUER $V = A + B \cdot WCKO + C \cdot WCKO^2$ MIT FESTGELEGTEM 2.KOEFFIZIENTEN
 FUER $VREA = F(WCKO)$

J1	VML	VMDL	TLN	CKO	WCKO	V	VK	F	RF
1	0.502	5.0000	0.5019	0.04648	0.21560	7.77572	7.64453	0.13120	1.68727
2	0.502	7.5000	0.5019	0.06662	0.25011	7.48630	7.53605	-0.04975	-0.66461
3	0.502	10.0000	0.5019	0.08505	0.29163	7.46738	7.44980	0.01757	0.23535
4	0.502	12.5000	0.5019	0.10197	0.31933	7.23092	7.37804	-0.14712	-2.03464
5	2.001	3.5000	2.0013	0.13415	0.36626	7.18315	7.25546	-0.07231	-1.00666
6	2.001	5.0000	2.0013	0.18627	0.43159	7.16813	7.08272	0.08541	1.19153
7	2.001	7.5000	2.0013	0.26692	0.51665	6.86887	6.85412	0.01476	0.21485
8	2.001	10.0000	2.0013	0.34068	0.58368	6.75200	6.67102	0.08178	1.21100
9	2.001	12.5000	2.0013	0.40840	0.63906	6.45630	6.51782	-0.06153	-0.95299

CHI-QUADRAT (MITTLERE STANDARDABWEICHUNG) = 0.00721
 WURZEL AUS CHI-QUADRAT = 0.08489
 WURZEL CHI-QUADRAT IN %,BEZOGEN AUF XX(1) = 1.03796

KOEFFIZIENTEN DER AUSGLEICHSRECHNUNG 2.GRADES

XX= 8.1785719
 XX= -2.4151245
 XX= -8.2873239

 ZUSAMMENSTELLUNG ALLER VERWENDETEN VOLUMINA

J1	VBER	VREA	AGNO3	NACL	NANO3	AGCL	V
1	7.71696	7.77572	0.02169	0.94734	-0.29319	25.75600	7.09988
2	7.61022	7.48630	0.03908	0.86673	-0.35300	25.75600	6.93348
3	7.52556	7.46738	0.05891	0.80304	-0.40061	25.75600	7.00603
4	7.45526	7.23092	0.08058	0.75030	-0.44026	25.75600	6.84030
5	7.33545	7.18315	0.02740	2.05784	-0.50807	25.75600	5.59597
6	7.16721	7.16813	0.04677	1.94277	-0.60379	25.75600	5.78238
7	6.94556	6.86887	0.08532	1.77915	-0.73074	25.75600	5.73514
8	6.76883	6.75200	0.12991	1.64961	-0.83263	25.75600	5.80592
9	6.62147	6.45630	0.17914	1.54219	-0.91804	25.75600	5.65300

DIAGRAMM DER KONZENTRATIONSABHAENGIGKEIT DER SCHEINBAREN MOLVOLUMINA
 * AUS DICHTANGABEN + AUS DILATOMETERDATEN

Diese Dissertation wurde von August 1968 bis Februar 1972 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G.Wiese angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. G.Wiese, möchte ich für die interessante Themstellung, für die zur Verfügung gestellten Mittel, für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Lebenslauf

Am 26.12.1940 wurde ich, Hartmut Lang, in Wien geboren. In St.Anton am Arlberg wurde ich 1946 eingeschult und bestand nach dem Besuch mehrerer Schulen am 10.März 1961 an der Rückert-Schule in Berlin-Schöneberg die Reifeprüfung.

Am 16.Juni 1961 wurde ich an der Freien Universität Berlin für das Chemiestudium immatrikuliert und legte dort am 22.Mai 1964 die Vorprüfung zur Diplomprüfung ab. Anschließend setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort, studierte dann für ein Jahr (Herbst 1965 bis Sommer 1966) an der Universität Wien und legte - wieder an die Freie Universität Berlin zurückgekehrt - dort am 8.Mai 1968 meine Diplomhauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit ("Salzkryoskopische Untersuchungen des Kondensationsgrades der Orthoperjodsäure im Glaubersalz- und Kaliumnitrat-Eis-Eutektikum") fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F.Jahr an. Seit August 1968 arbeite ich dort unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.Wiese an der vorliegenden Dissertation.

Von April 1968 bis September 1968 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend bis Juli 1969 als wissenschaftlicher Hilfsassistent im Institut für Anorganische Chemie angestellt. Seit August 1969 bin ich dort als wissenschaftlicher Assistent tätig.

Druck:

Der Präsident der Freien Universität Berlin
- Universitätsdruckerei -

1 Berlin 41, Kelchstraße 31

